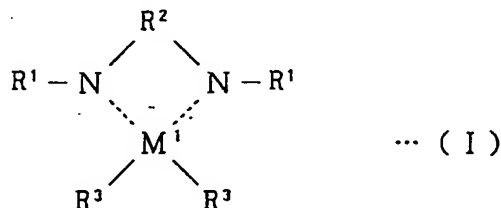




|  |    |  |
|--|----|--|
| (51) 国際特許分類6<br>C08F 4/642, 4/70, 10/00, 12/00, 32/00  | A1 | (11) 国際公開番号 WO98/34961<br><br>(43) 国際公開日 1998年8月13日(13.08.98)  |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP98/00515<br><br>(22) 国際出願日 1998年2月6日(06.02.98)<br><br>(30) 優先権データ<br>特願平9/25612 1997年2月7日(07.02.97) JP<br>特願平9/106267 1997年4月23日(23.04.97) JP<br>特願平9/109917 1997年4月25日(25.04.97) JP<br>特願平9/109918 1997年4月25日(25.04.97) JP<br>特願平9/109919 1997年4月25日(25.04.97) JP<br>特願平9/109920 1997年4月25日(25.04.97) JP<br>特願平9/111438 1997年4月28日(28.04.97) JP<br><br>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br>三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.)[JP/JP]<br>〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP)  |    | (72) 発明者 ; および<br>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)<br>伊牟田淳一(IMUTA, Junichi)[JP/JP]<br>斎藤純治(SAITO, Junji)[JP/JP]<br>杉村健司(SUGIMURA, Kenji)[JP/JP]<br>藤田照典(FUJITA, Terunori)[JP/JP]<br>〒740-0061 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号<br>三井化学株式会社内 Yamaguchi, (JP)<br>(74) 代理人<br>弁理士 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro)<br>〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号<br>五反田山崎ビル6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP)<br><br>(81) 指定国 CA, CN, ID, JP, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT, NL).<br><br>添付公開書類<br>国際調査報告書 |
| (54) Title: OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST AND PROCESS FOR THE PRODUCTION OF OLEFIN POLYMERS<br><br>(54) 発明の名称 オレフィン重合用触媒およびオレフィン系重合体の製造方法<br><br>(57) Abstract<br>An olefin polymerization catalyst enabling the production of olefin polymers with excellent polymerization activity and a process for polymerizing an olefin by the use of the catalyst. The catalyst comprises a transition metal amide compound of general formula (I) [wherein M <sup>1</sup> is Ti or the like; R <sup>1</sup> is alkyl, (substituted) phenyl or the like; R <sup>2</sup> is -C(R <sup>5</sup> ) <sub>2</sub> C(R <sup>6</sup> ) <sub>m</sub> C(R <sup>5</sup> ) <sub>2</sub> - or -C(R <sup>5</sup> ) <sub>2</sub> -X <sup>1</sup> -C(R <sup>5</sup> ) <sub>2</sub> - (wherein X <sup>1</sup> is a silicon-containing group or the like; and R <sup>5</sup> and R <sup>6</sup> are each hydrocarbyl or the like); and R <sup>3</sup> is hydrocarbyl, halogeno or the like], and at least one compound selected from among organoaluminumoxy compounds, ionizing ionic compounds and organometallic compounds. The process enables the production of olefin polymers with high polymerization activity to give olefin polymers free from residual odor, and comprises conducting the (co)polymerization of olefins in the presence of a catalyst comprising a transition metal amide compound of the general formula: (R <sub>2</sub> N) <sub>k</sub> M <sup>2</sup> X <sup>2</sup> <sub>j,k</sub> (wherein M <sup>2</sup> is Ti, Zr or the like; j is the valence of M <sup>2</sup> ; k is 1 to j; R is hydrogen, hydrocarbyl or the like; and X <sup>2</sup> is halogeno, hydrocarbyl or the like) and an organoaluminumoxy compound, which is added to the polymerization system in a state slurried in an aliphatic or alicyclic hydrocarbon. <div style="text-align: right;"> <p>(I)</p> </div> <div style="text-align: right;"> <p>(A) 遷移金属成分</p> <p>(B) 有機金属成分</p> <p>(C) オレフィン</p> <p>(D) イオン化イオン性化合物</p> <p>(E) オレフィン</p> <p>(F) 有機アルミニウム化合物</p> <p>(G) オレフィン</p> </div> <div style="text-align: right;"> <p>(A) ... Transition metal compound<br/>         (B) ... Organometallic compound<br/>         (C) ... R<sup>2</sup>: Group 4, 5, 6 or 10 transition metal<br/>         R<sup>2</sup>: C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> hydrocarbyl<br/>         R<sup>2</sup>: -C(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>6</sup>)<sub>m</sub>-C(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>-<br/>         -C(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>-Si(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>- or the like<br/>         R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>: C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> hydrocarbyl, hydrogen or halogeno<br/>         (D) ... organoaluminumoxy compound<br/>         (E) ... ionizing ionic compound<br/>         (F) ... organoaluminum compound<br/>         (G) ... olefin</p> </div> |    |  |

## (57) 要約

本発明は、優れた重合活性でオレフィン系重合体を製造することができるようなオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供しようとするものであって、該触媒は下記一般式 (I) で表される遷移金属アミド化合物と、



( $\text{M}^1$ はTi等、 $\text{R}^1$ はアルキル基、(置換)フェニル基等、 $\text{R}^2$ は $-\text{C}(\text{R}^5)_2\text{C}(\text{R}^6)_2\text{C}(\text{R}^5)_2-$ 又は $-\text{C}(\text{R}^5)_2-\text{X}^1-\text{C}(\text{R}^5)_2-$ ( $\text{X}^1$ はケイ素含有基等、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は炭化水素基等)、 $\text{R}^3$ は炭化水素基、ハロゲン等)有機アルミニウムオキシ化合物、イオン化イオン性化合物および有機金属化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる。

また、本発明はより高い重合活性でオレフィン系重合体を製造することができる、得られた重合体に臭気が残存することがないような、オレフィン系重合体の製造方法を提供しようとするものであって、 $(\text{R}_2\text{N})_k\text{M}^2\text{X}^2_{j-k}$ ( $\text{M}^2$ はTi、Zr等、 $j$ は $\text{M}^2$ の価数、 $k$ は1~ $j$ 、 $\text{R}$ は水素原子、炭化水素基等、 $\text{X}^2$ は、ハロゲン、炭化水素基等)で表される遷移金属アミド化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物とからなる触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合させるに際して、前記有機アルミニウムオキシ化合物を脂肪族または脂環族炭化水素のスラリーとして重合系に添加する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

|    |              |    |           |    |                   |    |            |
|----|--------------|----|-----------|----|-------------------|----|------------|
| AL | アルバニア        | FI | フィンランド    | LT | リトアニア             | SN | セネガル       |
| AM | アルメニア        | FR | フランス      | LU | ルクセンブルグ           | SZ | スワジランド     |
| AT | オーストリア       | GB | ガボン       | LV | ラトヴィア             | TD | チャド        |
| AU | オーストラリア      | GE | 英国        | MC | モナコ               | TG | トーゴ        |
| AZ | アゼルバイジャン     | GH | グルジア      | MD | モルドヴァ             | TJ | タジキスタン     |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GN | ガナ        | MG | マダガスカル            | TM | トルクメニスタン   |
| BB | バルバドス        | GM | ガンビア      | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TR | トルコ        |
| BE | ベルギー         | GW | ギニア・ビサウ   | ML | マリ                | TT | トリニダード・トバゴ |
| BG | ブルガリア        | HR | ギリシャ      | MN | モンゴル              | UA | ウクライナ      |
| BJ | ベナン          | HU | ハンガリー     | MR | モーリタニア            | UG | ウガンダ       |
| BR | ブラジル         | ID | インドネシア    | MW | マラウイ              | US | 米国         |
| BY | ベラルーシ        | IE | アイルランド    | MX | メキシコ              | UZ | ウズベキスタン    |
| CA | カナダ          | IL | イスラエル     | NE | ニジェール             | VN | ヴェトナム      |
| CC | 中央アフリカ共和国    | IS | アイスランド    | NL | オランダ              | YU | ユーゴスラヴィア   |
| CG | コンゴ          | IT | イタリア      | NO | ノルウェー             | ZW | ジンバブエ      |
| CH | スイス          | JP | 日本        | NZ | ニュージーランド          |    |            |
| CI | コートジボアール     | KE | ケニア       | PL | ポーランド             |    |            |
| CM | カメルーン        | KG | キルギス      | PT | ポルトガル             |    |            |
| CN | 中国           | KR | 韓国        | RO | ルーマニア             |    |            |
| CU | キューバ         | KZ | カザフスタン    | RU | ロシア               |    |            |
| CY | キプロス         | LC | セント・ルシア   | SD | スーダン              |    |            |
| CZ | チェコ          | LI | リヒテンシュタイン | SE | スウェーデン            |    |            |
| DE | ドイツ          | LK | スリランカ     | SG | シンガポール            |    |            |
| DK | デンマーク        | LR | リベリア      | SI | スロヴェニア            |    |            |
| EE | エストニア        | LS | レソト       | SK | スロヴァキア            |    |            |
| ES | スペイン         |    |           | SL | シエラ・レオネ           |    |            |

## 明 細 書

### オレフィン重合用触媒およびオレフィン系重合体の製造方法

#### 技術分野

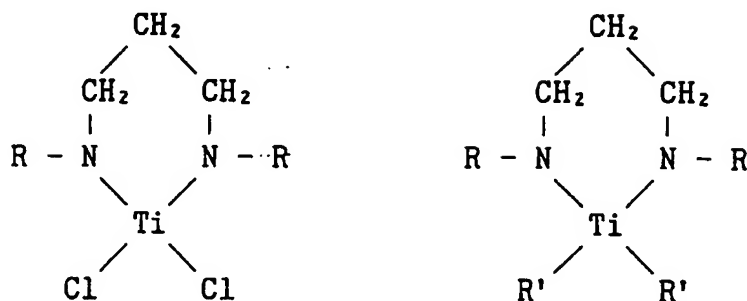
本発明は、オレフィン重合用触媒およびオレフィン系重合体の製造方法に関し、さらに詳しくは、優れた重合活性でオレフィン系重合体を製造することができるオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

#### 背景技術

エチレン重合体、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン・スチレン共重合体、エチレン・環状オレフィン共重合体、プロピレン重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体などのオレフィン系重合体は、剛性、機械的強度、耐薬品性、成形性、耐熱性などに優れているため様々な分野に用いられている。

このようなオレフィン系重合体を製造するための触媒としては、固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒、周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物および／またはイオン化イオン性化合物とからなるメタロセン系触媒などが知られている。また、新しいオレフィン重合用触媒成分として、下記式で表されるようなジアミン系の配位子とチタンとの金属アミド化合物が

提案されている (Macromolecules 1996, 29, 5241-5243 J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 10008-10009 ) 。



(式中、Rは 2,6-(iso-Pr)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>- または 2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>- を示し、R' は -Me または -CH<sub>2</sub>Ph を示す。)

これらの金属アミド化合物は、アルミノキサンまたはB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>と組み合わせて用いられるが、その重合活性は不十分である。

また最近新しいオレフィン重合用触媒としてたとえば特開平 8 - 2 4 5 7 1 3 号公報には、チタン-窒素結合を有するチタンアミド化合物とアルミノキサンからなるオレフィン重合用触媒が提案されている。

さらに、Organometallics 1996, 15, 562-569 には、[Mes<sub>2</sub>BNC H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NBMes<sub>2</sub>]<sup>-2</sup>で示されるビス(ボリルアミド)配位子を有する周期表第4族の有機金属錯体が記載され、この錯体はエチレン重合活性を僅かに示すことが記載されている。

ところで一般にオレフィン系重合体は、機械的特性などに優れているため、各種成形体用など種々の分野に用いられているが、近年オレフィン系重合体に対する物性の要求が多様化しており様々な性状のオレフィン系重合体が望まれている。また生産性の向上も望ま



れている。

このような状況のもと、オレフィン重合活性に優れ、しかも優れた性状を有するオレフィン系重合体を製造しうるようなオレフィン重合用触媒およびオレフィン系重合体の製造方法の出現が望まれていた。

また、オレフィンの重合において遷移金属化合物とともに用いられる有機アルミニウムオキシ化合物（アルミノキサン）は、通常、炭化水素溶媒中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物と金属塩水和物とを接触させることによって製造されている。この際、炭化水素としては、得られる有機アルミニウムオキシ化合物の溶解性に優れる芳香族炭化水素、特にトルエンが用いられしており、得られた有機アルミニウムオキシ化合物は通常トルエンの溶液として市販され、重合に用いる際にはトルエンの溶液として重合系に添加されている。しかしながら重合系にトルエン等の芳香族炭化水素を添加すると、重合体に臭気が残存するという問題が発生したり、作業環境衛生の問題が発生することがある。有機アルミニウムオキシ化合物からトルエンを留去して有機アルミニウムオキシ化合物を固体状で用いる方法もあるが、工業的に有利な方法ではない。

このような従来技術に鑑み本発明者らは鋭意検討した結果、遷移金属アミド化合物と有機アルミニウムオキシ化合物との存在下にオレフィンを（共）重合するに際して、有機アルミニウムオキシ化合物を脂肪族または脂環族炭化水素のスラリーとして重合系に添加すると、上記のような問題が発生せず、しかも有機アルミニウムオキ

シ化合物を芳香族炭化水素の溶液として重合系に添加した場合に比べて重合活性が向上することを見出して本発明を完成するに至った。

## 発明の開示

本発明に係るオレフィン重合用触媒の態様には、

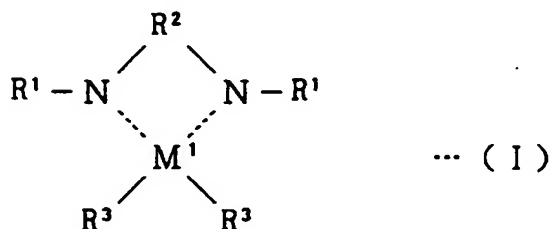
(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属アミド化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

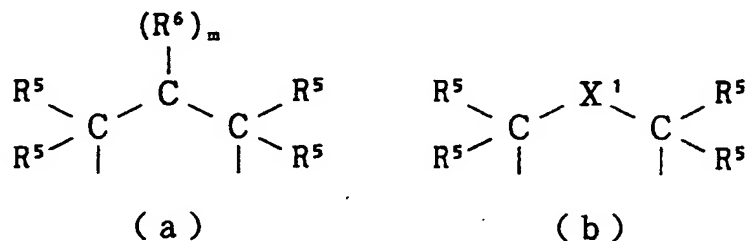
(B-2) 前記遷移金属アミド化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物

および

(B-3) 有機金属化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物  
とからなる触媒〔オレフィン重合用触媒(1)〕がある。



(式中、M<sup>1</sup> は周期表第 4 族または第 8 ～ 10 族の遷移金属を示し、R<sup>1</sup> は、炭素原子数が 1 ～ 15 の炭化水素基を示し、複数の R<sup>1</sup> 同士は、互いに同一でも異なってもよく、R<sup>2</sup> は下記一般式 (a) または (b) で表される 2 価の結合基を示し、



〔但し、 $X^1$  は、ケイ素を含有する 2 価の基、ゲルマニウムを含有する 2 価の基、スズを含有する 2 価の基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R^{31})$ 、 $-S-C(R^{32})$ 、 $-$ （ただし  $R^{31}$  および  $R^{32}$  は、水素原子、同一またはことなるアルキル基、または互いに連結して形成する炭素原子数 3～30 の環であり、 $p$  および  $q$  は 1 または 2 である。） $-N(R^5)-$ 、 $-C(R^{33})$ 、 $-N-C(R^{34})$ 、 $-$ （ただし  $R^{33}$  および  $R^{34}$  は、水素原子、同一またはことなるアルキル基、または互いに連結して形成する炭素原子数 3～30 の環であり、 $r$  および  $s$  は 1 または 2 である。） $-P(R^5)-$ 、 $-P(O)(R^5)-$ 、 $-B(R^5)-$  または  $-Al(R^5)-$  を示し、 $R^5$  および  $R^6$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1～20 の炭化水素基、炭素原子数が 1～20 のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 $R^1$  が（置換）フェニル基である場合は、 $R^5$  または  $R^6$  で示される基のうち少なくとも一つは水素原子ではない。 $m$  は 1 または 2 であり、複数の  $R^5$  同士および複数の  $R^6$  同士は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、また  $R^5$  および  $R^6$  は、これらのうち 2 個以上の基が連結して環を形成することがあり、 $m$  が 1 のときは  $R^6$  が隣接する  $R^5$  と連結して単核または多核の芳香環を形成する）、 $R^3$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1～15 の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子を示し、複数の  $R^3$  同士は、互いに同一でも異なってもよい。〕

本発明に係るオレフィン重合用触媒（1）は、

(A) 前記一般式 (I) で表される遷移金属アミド化合物と、  
(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物および／または(B-2)  
前記 (A) 遷移金属アミド化合物と反応してイオン対を形成する化合物と、

必要に応じて

(B-3') 有機アルミニウム化合物とからなることが好ましい。

前記遷移金属アミド化合物 (A) としては、前記一般式 (I) において、 $R^1$  が芳香環を有する炭化水素基であるものが好ましい。

本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法には、前記オレフィン重合用触媒 (1) の存在下にオレフィンを単独重合させるか、または2種以上のオレフィンを共重合させる態様がある。

オレフィン重合用触媒 (1) を用いると、優れた重合活性でオレフィン系重合体を製造することができる。

本発明に係るオレフィン重合用触媒の他の態様には、

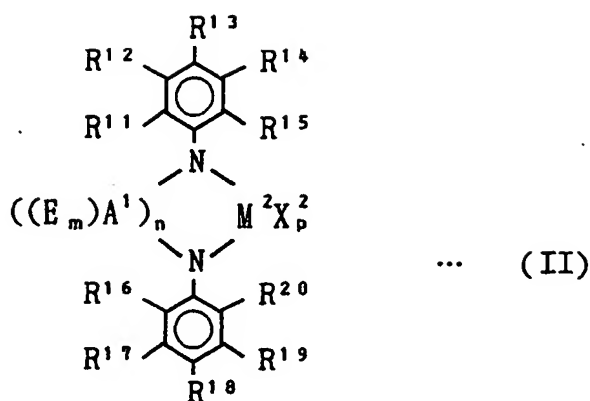
(A') 下記一般式 (II) で表される遷移金属アミド化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2) 遷移金属アミド化合物 (A') と反応してイオン対を  
形成する化合物

および

(B-3) 有機金属化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物  
とからなる触媒〔オレフィン重合用触媒 (2)〕がある。



(式中、 $M^2$  は周期表第 3 ～ 6 族の遷移金属原子を示し、

$R^{11} \sim R^{20}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、 $-COOR^{21}$ 、 $-N(R^{22})C(O)R^{23}$ 、 $-OC(O)R^{24}$ 、 $-CN$ 、 $-NR^{25}_2$  または  $-N(R^{26})S(O_2)R^{27}$  (ただし、 $R^{21} \sim R^{27}$  は炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示す。) を示し、 $R^{11} \sim R^{15}$  のうち少なくとも 1 つは水素原子以外の基であり、かつ  $R^{16} \sim R^{20}$  のうち少なくとも 1 つは水素原子以外の基であり、また  $R^{11} \sim R^{15}$  で示される基のうちの 2 個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^{16} \sim R^{20}$  で示される基のうちの 2 個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、

$m$  は、1 または 2 であり、

$n$  は、1 または 2 であり、

$A^1$  は、周期表第 1 4 族の原子を示し、 $n$  が 2 の場合には、 $A^1$  で示される 2 個の基は互いに同一でも異なってもよく、

Eは、互いに同一でも異なってもよく、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の原子またはこれらの原子を含有する置換基を示し、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、

pは、0～4の整数を示し、

X<sup>2</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、pが2以上の場合には、X<sup>2</sup>で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。）

本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法には、前記オレフィン重合用触媒(2)の存在下にオレフィンを単独重合させるか、または2種以上のオレフィンを共重合させる態様がある。

オレフィン重合用触媒(2)を用いると、優れた重合活性で、分子量分布が狭いオレフィン系重合体を製造することができる。また2種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布の狭いオレフィン共重合体を得ることができる。

本発明の製造方法に用いられるオレフィン重合用触媒のさらに他の態様には、

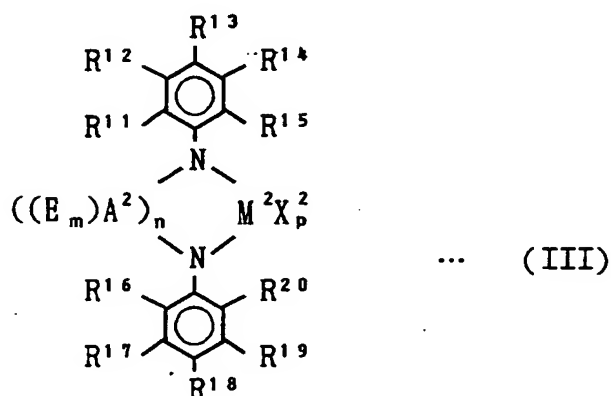
(A<sup>\*</sup>) 下記一般式(III)で表される遷移金属アミド化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2) 遷移金属アミド化合物(A<sup>\*</sup>)と反応してイオン対を  
形成する化合物

および

(B-3) 有機金属化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒〔オレフィン重合用触媒(3)〕がある。



(式中、 $\text{M}^2$ 、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{20}$ および $\text{X}^2$ は、前記一般式(II)中の $\text{M}^2$ 、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{20}$ および $\text{X}^2$ と同義であり、

$m$ は、0～2の整数であり、

$n$ は、3～5の整数であり、

$\text{A}^2$ は、互いに同一でも異なってもよく、周期表第13～16族の原子を示し、

$\text{E}$ は、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の原子またはこれらの原子を有する置換基を示し、 $\text{E}$ が複数の場合には、複数の $\text{E}$ は、互いに同一でも異なってもよく、また $\text{E}$ で示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、

$p$ は、0～4の整数を示す。)

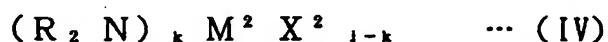
本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法には、前記オレフィン重合用触媒の存在下に、①芳香族ビニル化合物と $\alpha$ -オレフィン

とを共重合させる芳香族ビニル化合物・ $\alpha$ -オレフィン共重合を製造する態様、②炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィンとエチレンとを共重合させてエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を製造する態様、③炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも2種の $\alpha$ -オレフィンを共重合させて $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を製造する態様、④直鎖状または分岐鎖状のオレフィンと環状オレフィンとを共重合させて環状オレフィン系共重合体を製造する態様、がある。

オレフィン重合用触媒(3)を用いると、優れた重合活性で芳香族ビニル化合物・ $\alpha$ -オレフィン共重合、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、 $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体または環状オレフィン系共重合体を製造することができる。

また、本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法には、

(A<sup>'''</sup>) 下記一般式(IV)で表される遷移金属アミド化合物と、



(式中、 $M^2$  は周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、 $j$  は遷移金属原子 $M^2$  の価数であり、 $k$  は1～ $j$ の整数であり、 $R$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基または窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、 $R$  で示される複数の基は互いに連結して環を形成していてもよく、 $k$  が2以上の場合には異なる窒素原子に結合する2個の $R$  が互いに結合して2個の窒素原子を結合する結合基を形成していてもよく、 $X^2$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素



基、炭素原子数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イ  
オウ含有基、ケイ素含有基を示し、 $j - k$  が 2 以上の場合には、互  
いに同一でも異なってもよい。）

#### (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物

とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合ま  
たは共重合させるに際して、

上記有機アルミニウムオキシ化合物(B-1) を脂肪族炭化水素または  
脂環族炭化水素のスラリーとして重合系に添加する態様がある。

本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法によれば、有機アル  
ミニウムオキシ化合物を芳香族炭化水素の溶液として重合系に添加  
する方法に比べて、より高い重合活性でオレフィン系重合体を製造  
することができる。また、重合体に臭気が残存するという問題が発  
生したり、作業環境衛生の問題が発生することがない。

#### 図面の簡単な説明

図 1 はオレフィン重合用触媒 (1) を用いたオレフィンの重合工  
程の一例を示す説明図である。図 2 はオレフィン重合用触媒 (2)  
を用いたオレフィンの重合工程の一例を示す説明図である。図 3 は  
オレフィン重合用触媒 (3) を用いたオレフィンの重合工程の一例  
を示す説明図である。図 4 はオレフィン重合用触媒 (4) を用いた  
オレフィンの重合工程の一例を示す説明図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明に係るオレフィン重合用触媒 (1) は、

することができる。また、重合体に臭気が残存するという問題が発生したり、作業環境衛生の問題が発生することがない。

### 図面の簡単な説明

図 1 はオレフィン重合用触媒 (1) を用いたオレフィンの重合工程の一例を示す説明図である。図 2 はオレフィン重合用触媒 (2) を用いたオレフィンの重合工程の一例を示す説明図である。図 3 はオレフィン重合用触媒 (3) を用いたオレフィンの重合工程の一例を示す説明図である。図 4 はオレフィン重合用触媒 (4) を用いたオレフィンの重合工程の一例を示す説明図である。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明に係るオレフィン重合用触媒 (1) は、

(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属アミド化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2) 前記 (A) 遷移金属アミド化合物と反応してイオン対を形成する化合物

および

(B-3) 有機金属化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物とから形成されている。

以下、オレフィン重合用触媒 (1) を形成する各成分について説明する。

#### (A) 遷移金属アミド化合物

オレフィン重合用触媒 (1) を形成する遷移金属アミド化合物 (

(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属アミド化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2) 前記 (A) 遷移金属アミド化合物と反応してイオン対  
を形成する化合物

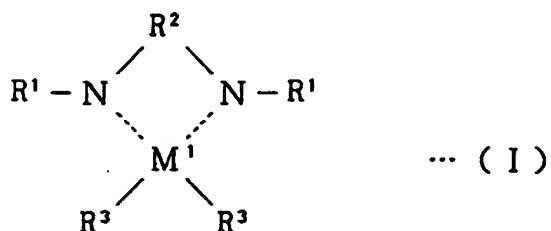
および

(B-3) 有機金属化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物  
とから形成されている。

以下、オレフィン重合用触媒 (1) を形成する各成分について説明する。

#### (A) 遷移金属アミド化合物

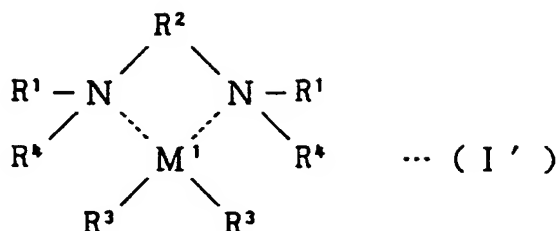
オレフィン重合用触媒 (1) を形成する遷移金属アミド化合物 (A) は、下記一般式 (I) で表される化合物である。



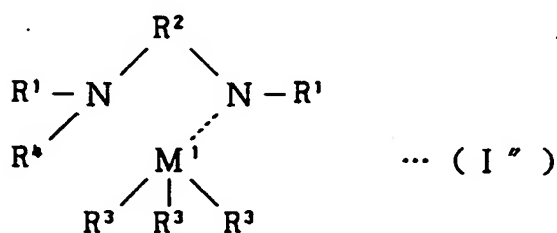
式中、 $M^1$  は周期表第 4 族または第 8 ～ 10 族の遷移金属を示し、具体的には、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムであり、好ましくはチタン、ジルコニウム、コバルト、ニッケル、パラジウムである。

なお、 $M^1$  が周期表第 8 ～ 10 族の遷移金属である場合には、前記一般式 (I) で表される遷移金属アミド化合物とともに、または前記一般式 (I) で表される遷移金属アミド化合物に代えて、下記

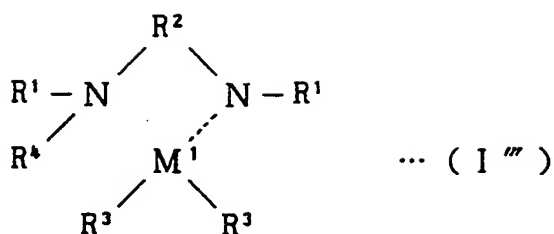
一般式 (I') で表される遷移金属アミド化合物を用いることもできる。



また、本発明では、前記一般式 (I) で表される遷移金属アミド化合物および／または前記一般式 (I') で表される遷移金属アミド化合物とともに、または前記一般式 (I) で表される遷移金属アミド化合物および前記一般式 (I') で表される遷移金属アミド化合物に代えて、下記一般式 (I'') で表される遷移金属アミド化合物を用いることもできる。下記一般式 (I'') で表される遷移金属アミド化合物は、金属への配位が一方の窒素原子のみとなった構造である。

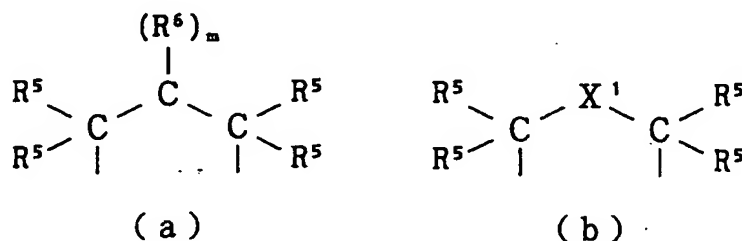


さらに金属が3価の状態に対応する下記一般式 (I''') で表される遷移金属アミド化合物も、上記の遷移金属アミド化合物とともに、またはこれらに代えて用いることができる。



前記一般式 (I)、(I')、(I'') および (I''') において、 $R^1$  は炭素原子数が 1～15 の炭化水素基を示し、複数の  $R^1$  同士は、互いに同一でも異なってもよい。炭素原子数が 1～15 の炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピルなどの直鎖または分岐鎖状のアルキル基、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基、フェニルメチル、*p*-メチルフェニルメチル、2-フェニルエチル、1-フェニルエチルなどのアリールアルキル基、フェニル、ナフチルなどのアリール基、2,6-ジメチルフェニル、2,6-ジ-*iso*-プロピルフェニルなどのアルキルアリールなどが挙げられる。これらのなかでは、アリールアルキル基、アリール基、アルキルアリール基などの芳香環を有する基が好ましい。

$R^2$  は下記一般式 (a) または (b) で表される 2 価の結合基を示す。

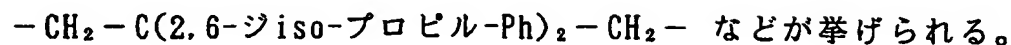
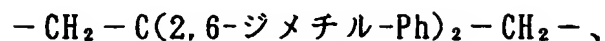
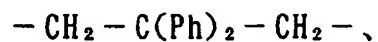


但し、 $X^1$  はケイ素を含有する 2 価の基、ゲルマニウムを含有す

る 2 価の基、スズを含有する 2 価の基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R^{31})$ 、 $-S-C(R^{32})$ 、 $-($ ただし  $R^{31}$  および  $R^{32}$  は、水素原子、同一またはことなるアルキル基、または互いに連結して形成する炭素原子数 3 ~ 30 の環であり、 $p$  および  $q$  は 1 または 2 である。)、 $-N(R^5)-$ 、 $-C(R^{33})$ 、 $-N-C(R^{34})$ 、 $-($ ただし  $R^{33}$  および  $R^{34}$  は、水素原子、同一またはことなるアルキル基、または互いに連結して形成する炭素原子数 3 ~ 30 の環であり、 $r$  および  $s$  は 1 または 2 である。)、 $-P(R^5)-$ 、 $-P(O)(R^5)-$ 、 $-B(R^5)-$  または  $-Al(R^5)-$  を示す。

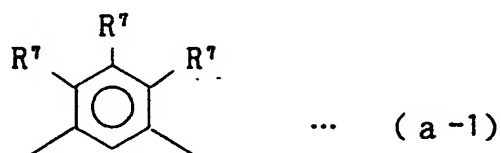
$R^5$  および  $R^6$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数が 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 $R^1$  が (置換) フェニル基である場合は、 $R^5$  または  $R^6$  で示される基のうち少なくとも一つは水素原子ではない。 $m$  は 1 または 2 であり、複数の  $R^5$  同士および複数の  $R^6$  同士は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、また  $R^5$  および  $R^6$  は、これらのうち 2 個以上の基が連結して環を形成することがあり、 $m$  が 1 のときは  $R^6$  が隣接する  $R^5$  と連結して単核または多核の芳香環を形成する。この場合  $R^6$  と  $R^5$  の部分の合計で炭素原子数が 3 ~ 30 の環含有構造が好ましい。これらのなかでは、 $R^5$  が水素原子または炭素原子数が 1 ~ 3 のアルキル基であり、 $R^6$  が芳香環を有する炭化水素基、とくにアリールアルキル基、アリール基またはアルキルアリール基であることが好ましい。

前記一般式 (a) で表される 2 価の結合基として具体的には、

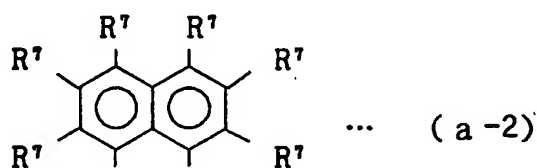


などが挙げられる。  
また前記一般式 (a) で表される 2 価の結合基の他の例としては、  
下記のような結合基がある。

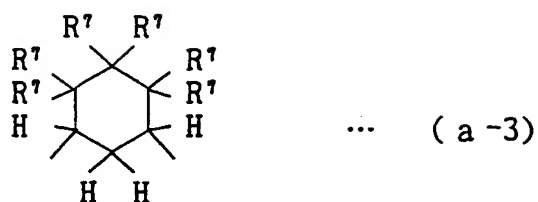
前記一般式 (a) において m が 1 であり、 $\text{R}^6$  が水素原子の場合として、下記一般式 (a-1) で表される 2 価の結合基があり、



前記一般式 (a) において m が 1 であり、 $\text{R}^6$  と両隣の  $\text{R}^5$  が連結して、多核の芳香環を形成する場合として、下記一般式 (a-2) で表される 2 価の結合基があり、

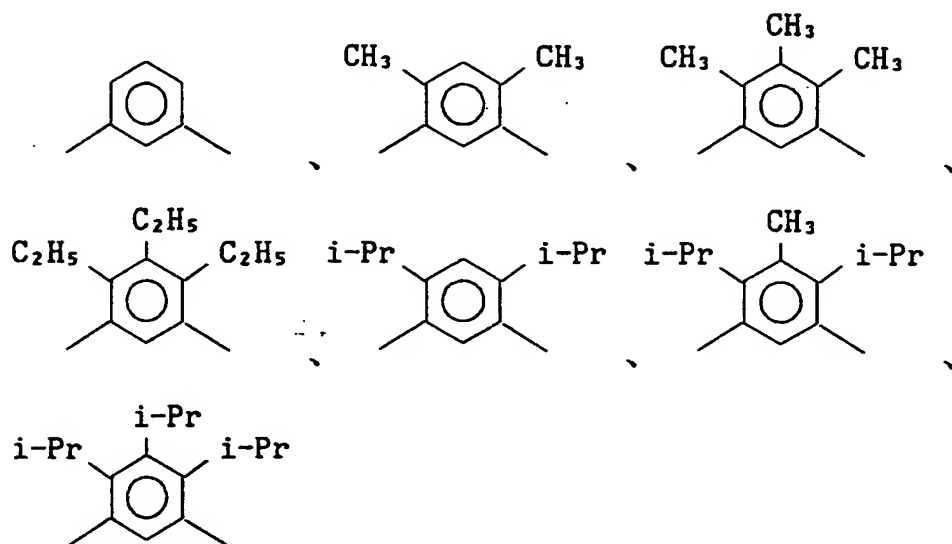


前記一般式 (a) において m が 2 であり、 $\text{R}^6$  が水素原子であり、  
両隣の  $\text{R}^5$  が連結して脂肪族環を形成する場合として、下記一般式  
(a-3) で表される 2 価の結合基がある。



ここで $R'$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子を示し、複数の $R'$ が連結して芳香環、脂肪族環を形成することがある。

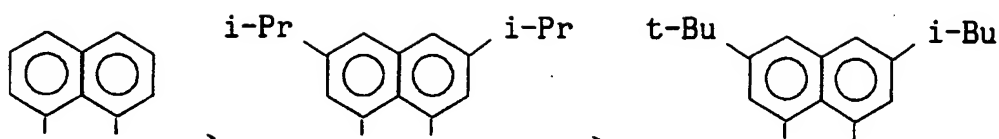
前記一般式(a-1)で表される2価の結合基として具体例としては、



などが挙げられ、

前記一般式(a-2)で表される2価の結合基として具体例としては、

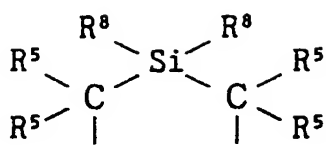




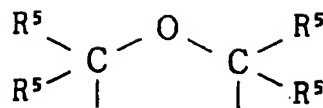
などが挙げられる。なお、上記例示中「Ph」はフェニル、「i-Pr」はイソプロピル、「t-Bu」はターシャリーブチルをそれぞれ示す。

前記一般式 (b) において  $X^1$  が、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R^5)-$  の場合は、前記一般式 (I)、(I')、(I'') および (I''') において、 $R^1$  が、アリールアルキル基、アリール基、アルキルアリール基などの芳香環を有する基が好ましい、なかでもアリール基、アルキルアリール基が好ましい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、フルオレニル基などがあり、アルキルアリール基には、2,6-ジメチルフェニル基、2,6-ジ-iso-プロピルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基などが例示される。なかでも2,6-位に炭素原子数が1~4のアルキル基が置換したフェニル基が好ましい。また、一般式 (b) における  $X^1$  が上記以外の場合も  $R^1$  として、同様に上記の好適な態様を選ぶことができる。

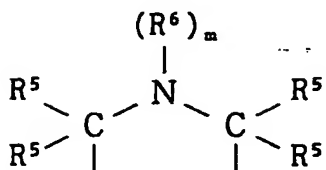
前記一般式 (b) で表される2価の結合基の他の例としては、下記のような結合基がある。



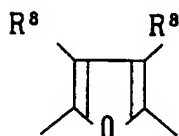
(b-1)



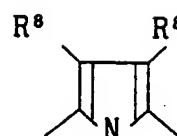
(b-2)



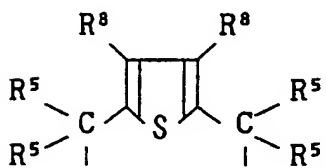
(b-3)



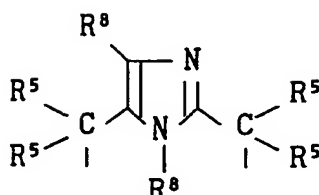
(b-4)



(b-5)



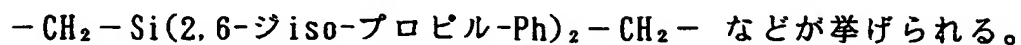
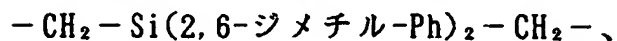
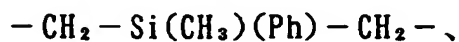
(b-6)



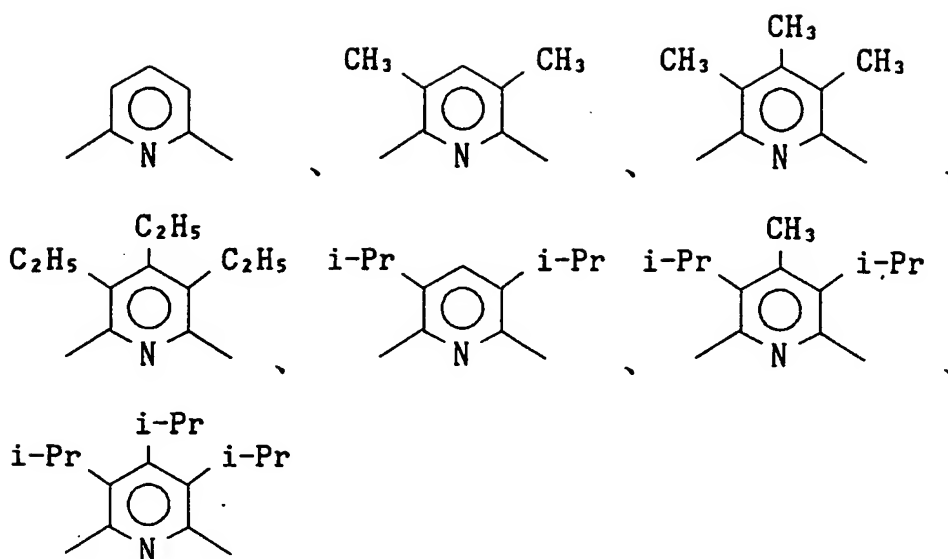
(b-7)

( $R^8$  は  $R^7$  と同様に定義される。)

前記一般式 (b) で表される 2 価の結合基の他の例として具体的には、



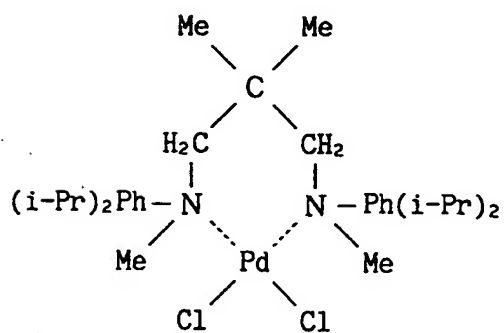
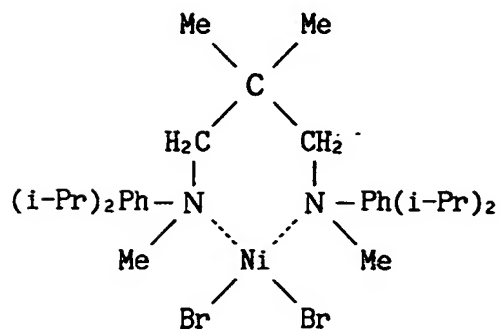
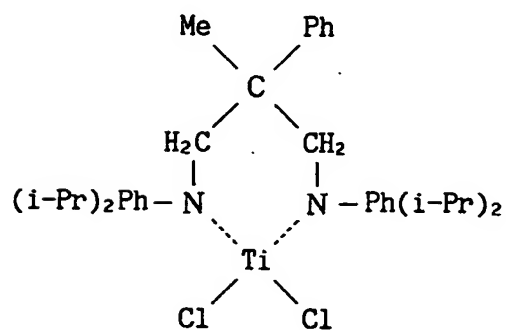
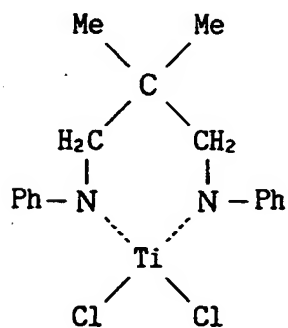
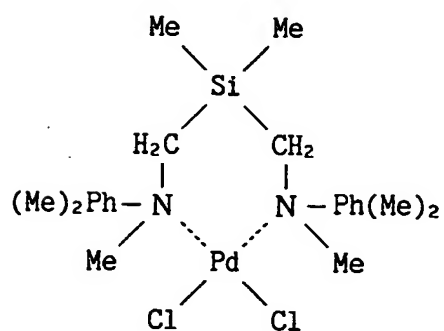
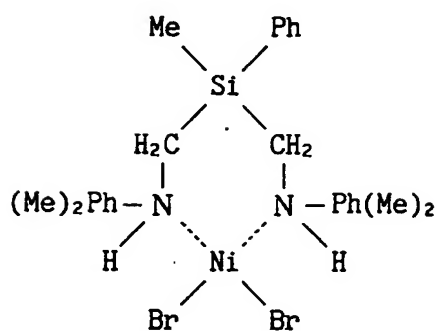
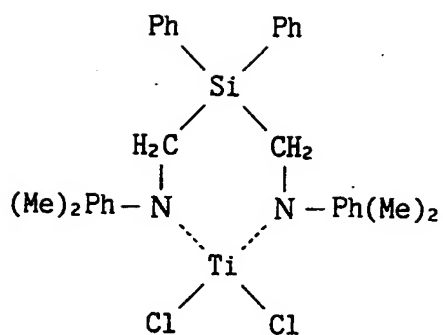
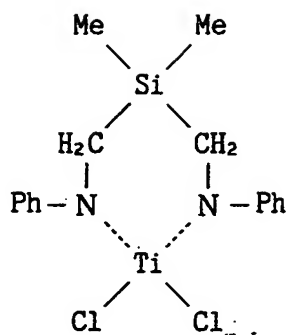
前記一般式 (b-3) で表される 2 価の結合基として具体的には、

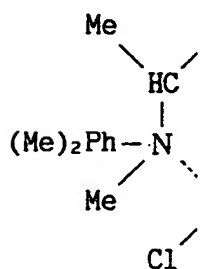
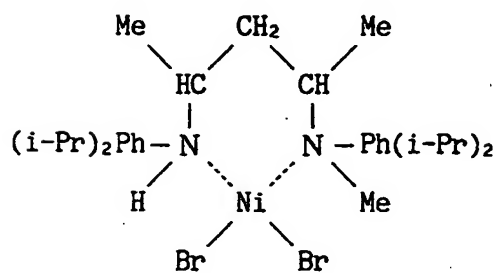
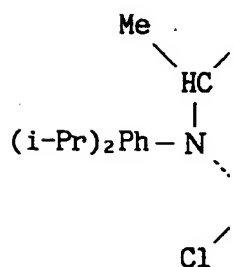
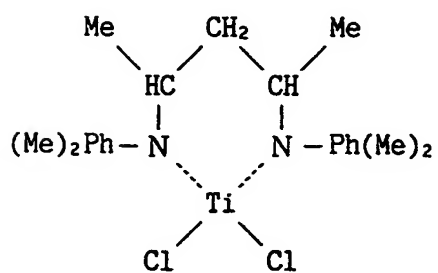
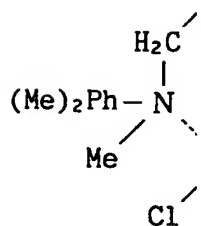
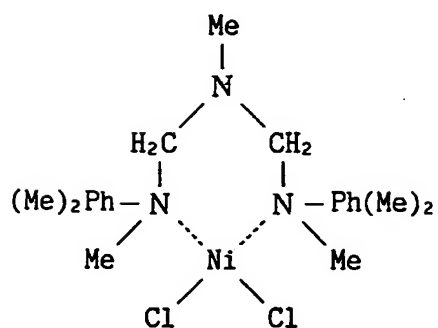
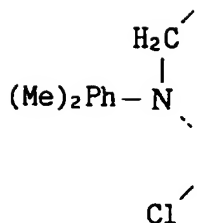
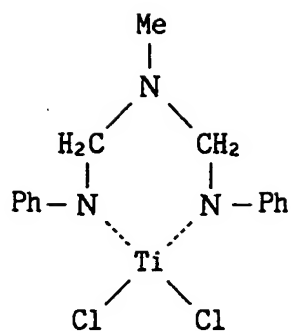


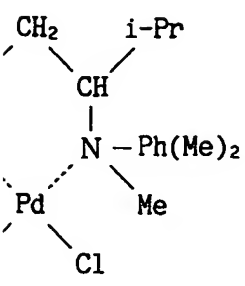
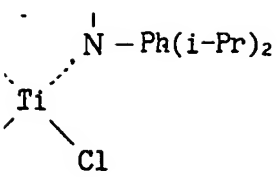
$R^3$  は、炭素原子数が 1 ～ 15 の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子を示し、複数の  $R^3$  同士は、互いに同一でも異なってもよい。炭素原子数が 1 ～ 15 の炭化水素基としては、前記  $R^1$  で例示したものと同様の基が挙げられる。

$R^4$  は、炭素原子数が 1 ～ 15 の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子を示す。炭素原子数が 1 ～ 15 の炭化水素基としては、前記  $R^1$  で例示したものと同様の基が挙げられる。

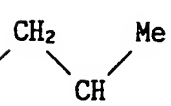
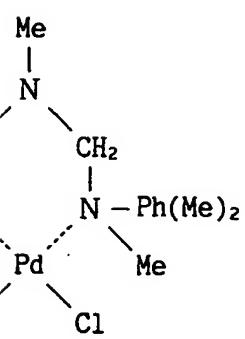
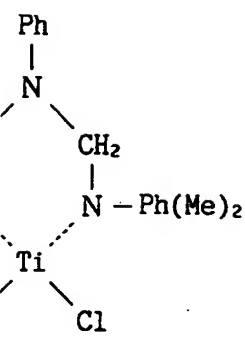
以下に、前記一般式 (I)、(I') または (I'') で表される遷移金属アミド化合物を例示する。

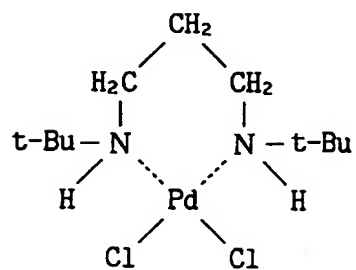
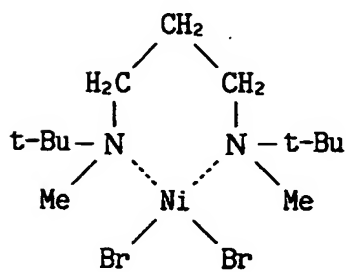
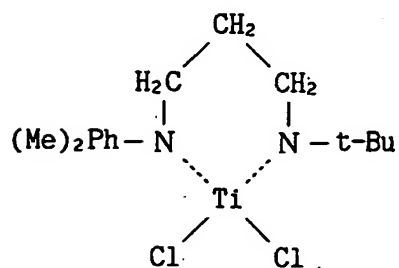
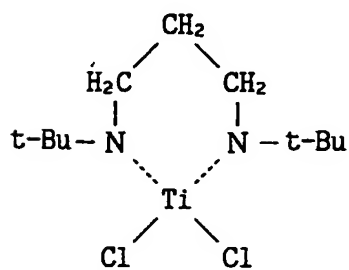
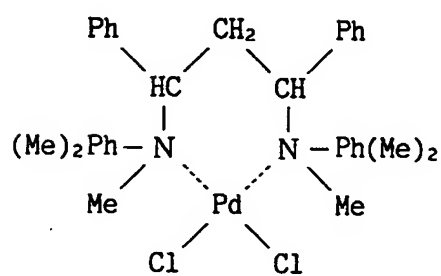
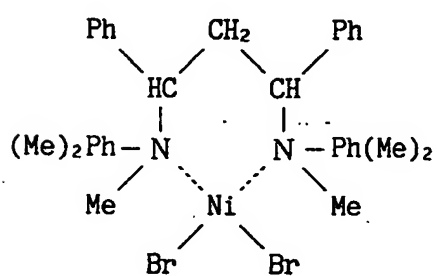
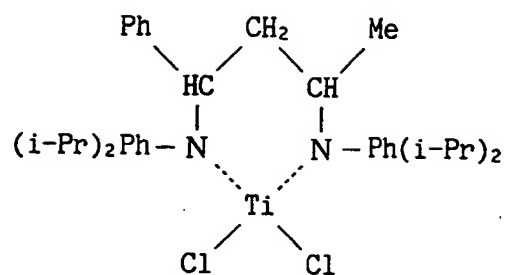
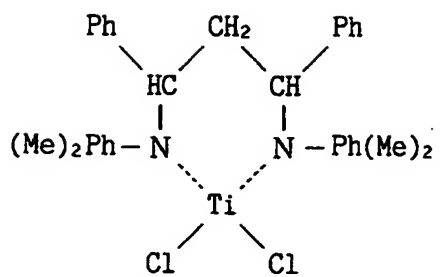


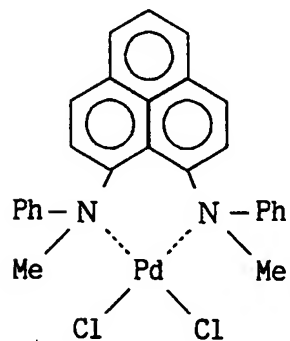
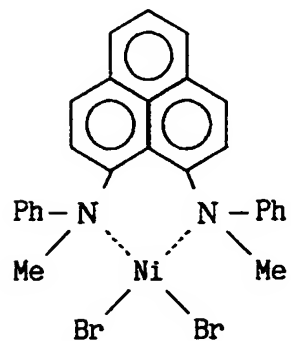
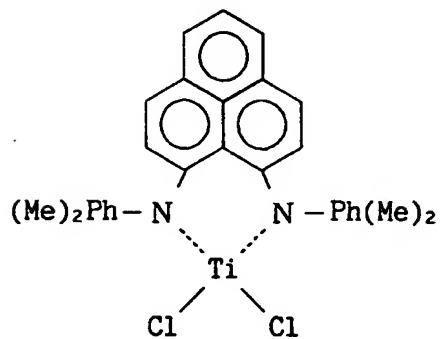
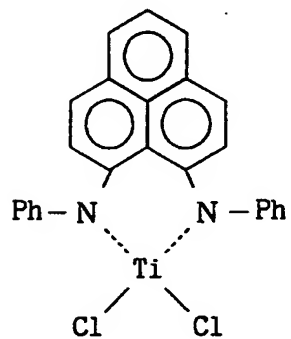
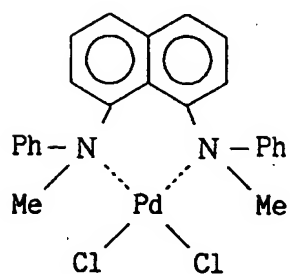
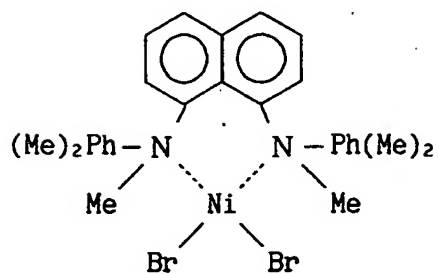
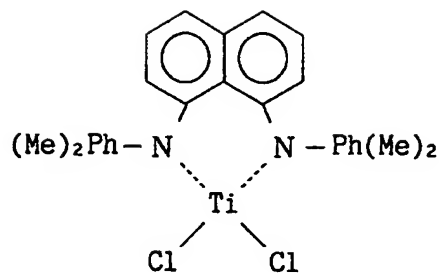
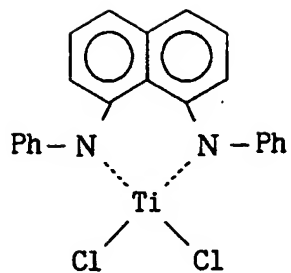




PCT/JP98/00515



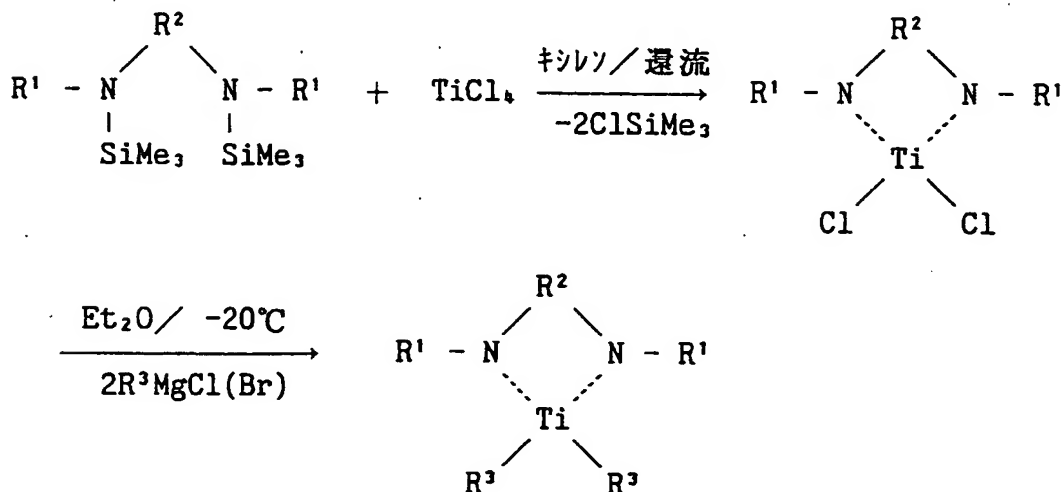




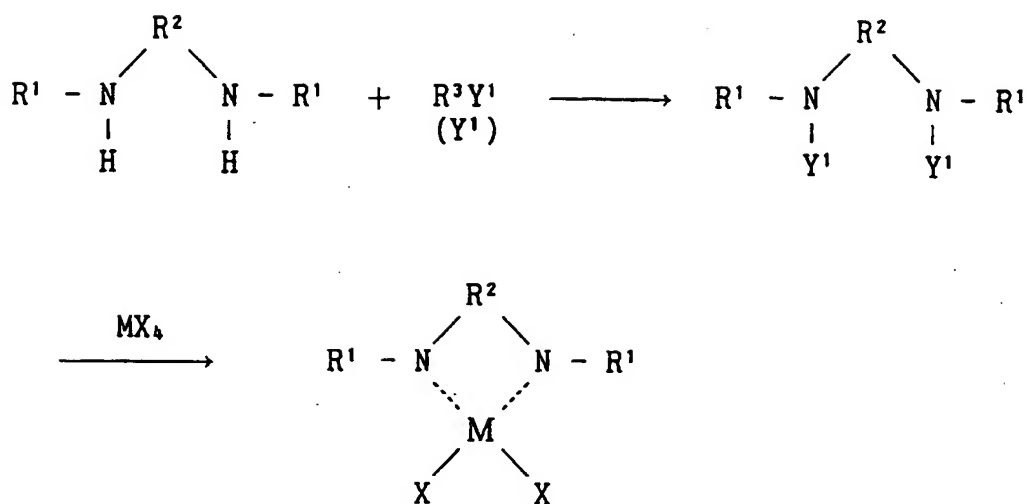


なお、上記例示においてMeはメチル、Phはフェニル、Ph(Me)<sub>2</sub>は2,6-ジメチルフェニル、Ph(i-Pr)<sub>2</sub>は2,6-ジ-イソプロピルフェニル、t-Buはターシャリーブチルをそれぞれ示す。これらフェニル基のアルキル置換の位置は、これに限られることなく、他の態様も例示される。

これらの(A)遷移金属アミド化合物は、たとえば、Macromolecules 1996, 29, 5241-5243に示されているように、トリメチルシリル化されたジアミンと四塩化チタンとを反応させることにより以下のようにして得られる。



また、アミノ基のプロトンを塩基で処理した後、金属化合物を反応させることにより以下のようにしても得られる。



(式中、 $\text{Y}^1$  は、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属を示し、 $\text{R}^3$  は水素原子または炭素原子数が1～5の炭化水素基を示す。)

反応溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、ベンゼン、トルエン、メシチレンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素などが挙げられる。これらのなかでは、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキサンが好ましい。

#### (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物

オレフィン重合用触媒(1)を形成する有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水あるいは結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接、水や氷や水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

なおこのアルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサン溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

アルミノキサンの調製の際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、下記(B-3a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

アルミノキサンの調製の際に用いられる溶媒としては、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分、および上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物（たとえば塩素化物、臭素化物）などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち、特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

上記のような有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)は、通常、トルエン溶液として市販されるか、または取り扱われている。

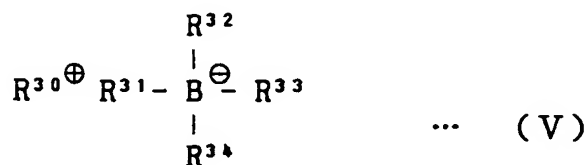
(B-2) 遷移金属アミド化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物

オレフィン重合用触媒(1)を形成する前記遷移金属アミド化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-2)（以下「イオン化イオン性化合物」ということがある）としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-2

07703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。

具体的には、ルイス酸としては、BR<sub>3</sub>（Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。）で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリス（p-トリル）ボロン、トリス（o-トリル）ボロン、トリス（3,5-ジメチルフェニル）ボロンなどが挙げられる。

イオン性化合物としては、たとえば下記一般式（V）で表される化合物が挙げられる。



式中、R<sup>30</sup>としては、H<sup>+</sup>、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

R<sup>31</sup>～R<sup>34</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ（イソプロピル）アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

R<sup>30</sup>としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

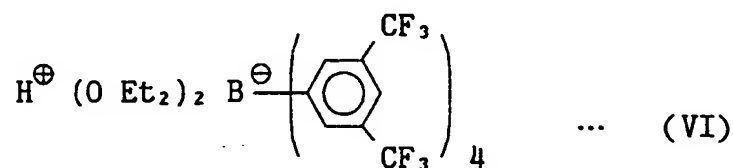
トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（*p*-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（*o*-トリル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（*o*, *p*-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（*m*, *m*-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（*p*-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（*o*-トリル）ホウ素などが挙げられる。

N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

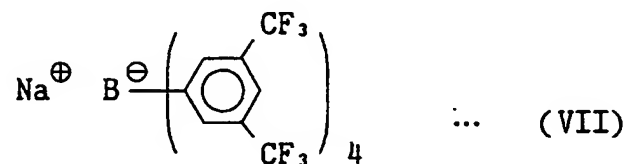
ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ（1-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニ

ウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式（VI）、（VII）で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。



（式中、E t はエチル基を示す。）



ボラン化合物として具体的には、たとえば

デカボラン（14）；

ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ドデカハイドライドドデカボレート）コバルト酸塩（Ⅲ）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ドデカハイドライドドデカボレート）ニッケル酸塩（



Ⅲ) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン (14)、1,3-ジカルバノナボラン (13)、6,9-ジカルバデカボラン (14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン (13)、2,7-ジカルバウンデカボラン (13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ブロモ-1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 6-カルバデカボレート (14)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 6-カルバデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 7-カルバウンデカボレート (13)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 7,8-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 2,9-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム ドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ウンデカハイドライド-8-ア

リル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7, 8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4, 6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1, 3-ジカルバノナボレート) コバルト酸塩 (Ⅲ)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (Ⅲ)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (Ⅲ)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (Ⅲ)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (Ⅲ)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 金酸塩 (Ⅲ)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (Ⅲ)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボレート) クロム酸塩 (Ⅲ)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリブromoオクタハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (Ⅲ)、トリス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) クロム酸塩 (Ⅲ)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (Ⅳ)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウ

ム〕ビス(ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(Ⅲ)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(Ⅳ)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

上記のようなイオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

### (B-3) 有機金属化合物

オレフィン重合用触媒(1)を形成する(B-3)有機金属化合物としては、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が挙げられる。

(B-3a) 一般式  $R^a_m A 1 (OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは  $0 < m \leq 3$ 、nは  $0 \leq n < 3$ 、pは  $0 \leq p < 3$ 、qは  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + p + q = 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物。

(B-3b) 一般式  $M^4 A 1 R^a_4$

(式中、 $M^4$  はLi、NaまたはKを示し、 $R^a$  は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。)

で表される1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

(B-3c) 一般式  $R^a R^b M^5$

(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $M^5$

はMg、ZnまたはCdを示す。)

で表される2族または12族金属のジアルキル化合物。

前記(B-3a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。



(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $m$  は好ましくは1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。)

で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 $R^a$  は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は好ましくは  $0 < m < 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 $R^a$  は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $m$  は好ましくは  $2 \leq m < 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + q = 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物。

(B-3a)に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的には

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム；

トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ *tert*-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；

ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；

$(i-C_4H_9)_x Al, (C_5H_{10})_z$  (式中、*x*、*y*、*z*は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)などで表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^{*}_{2.5} Al (OR^*)_{0.5}$  などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド) などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド； エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

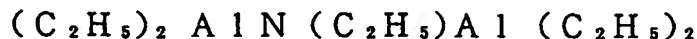
ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド

などのジアルキルアルミニウムヒドリド；

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

また(B-3a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、



などを挙げることができる。

前記(B-3b)に属する化合物としては、



さらにその他にも、(B-3)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチ

ルマグネシウムなどを使用することもできる。

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。これらのうち、有機アルミニウム化合物が好ましい。

オレフィン重合用触媒(1)で好ましく用いられる有機アルミニウム化合物(B-3')は、たとえば下記一般式(VIII)で示すことができる。



(式中、 $R^*$  は炭素原子数が1～12の炭化水素基を示し、 $X$ はハロゲン原子または水素原子を示し、 $n$ は1～3である。)

上記式(VIII)において、 $R^*$  は炭素原子数が1～12の炭化水素基、たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

このような有機アルミニウム化合物の具体例としては、以下ののような化合物が挙げられる。

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；



イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；

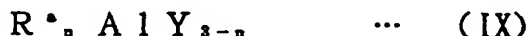
ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド。

また好ましい有機アルミニウム化合物として、下記の式 (IX) で表わされる化合物を用いることもできる。



(式中、 $R^a$  は上記と同様であり、 $Y$  は  $-OR^b$  基、 $-OSiR^c$  基、 $-OAlR^d$  基、 $-NR^e$  基、 $-SiR^f$  基または  $-N(R^g)$   $AlR^d$  基を示し、 $n$  は 1～2 であり、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$  および  $R^b$  はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などを示し、 $R^e$  は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などを示し、 $R^f$  および  $R^g$  はメチル基、エチル基などを示す。)

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

(i)  $R^{\bullet}_n Al (OR^b)_{3-n}$  で表わされる化合物、たとえば

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど。

(ii)  $R^{\bullet}_n Al (OSiR^c)_3-n$  で表わされる化合物、たとえば

$(C_2H_5)_2 Al (OSi(CH_3)_3)$ 、

$(iso-C_4H_9)_2 Al (OSi(CH_3)_3)$ 、

$(iso-C_4H_9)_2 Al (OSi(C_2H_5)_3)$  など。

(iii)  $R^{\bullet}_n Al (OAlR^d)_3-n$  で表わされる化合物、たとえば

$(C_2H_5)_2 Al (OAl(C_2H_5)_2)$ 、

$(iso-C_4H_9)_2 Al (OAl(iso-C_4H_9)_2)$  など。

(iv)  $R^{\bullet}_n Al (NR^e)_3-n$  で表わされる化合物、たとえば

$(CH_3)_2 Al (N(C_2H_5)_2)$ 、

$(C_2H_5)_2 Al (NH(CH_3))$ 、

$(CH_3)_2 Al (NH(C_2H_5))$ 、

$(C_2H_5)_2 Al [N^-(Si(CH_3)_3)_2]$ 、

$(iso-C_4H_9)_2 Al [N(Si(CH_3)_3)_2]$  など。

(v)  $R^{\bullet}_n Al (SiR^f)_3-n$  で表わされる化合物、たとえば

$(iso-C_4H_9)_2 Al (Si(CH_3)_3)$  など。

本発明では、これらのうちでも  $R^{\bullet}_3 Al$ 、 $R^{\bullet}_2 Al (OR^b)_{3-n}$ 、 $R^{\bullet}_2 Al (OAlR^d)_3-n$  で表わされる有機アルミニウム化合物をより好適な例として挙げることができ、 $R^{\bullet}$  がイソアルキル基であり、 $n = 2$  である化合物が特に好ましい。これらの有機アルミニ

ウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

本発明に係るオレフィン重合用触媒(1)は、上記のような遷移金属アミド化合物(A)と、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)、イオン化イオン性化合物(B-2)および有機金属化合物(B-3)から選ばれる少なくとも1種の化合物とから形成されるが、なかでも、遷移金属アミド化合物(A)と、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)および/またはイオン化イオン性化合物(B-2)と、必要に応じて有機アルミニウム化合物(B-3)とからなる触媒が好ましい。

図1にオレフィン重合用触媒(1)を用いたオレフィンの重合工程の一例を示す。

本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法には、前記オレフィン重合用触媒(1)の存在下に、オレフィンを単独重合させるか、または2種以上の $\alpha$ -オレフィンあるいはさらにポリエン系モノマーを共重合させる態様がある。

オレフィン重合用触媒(1)を用いたオレフィン系重合体の製造方法で使用されるオレフィンとしてはたとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘブテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンなどの直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数が2~20の $\alpha$ -オレフィン；

シクロペンテン、シクロヘブテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ

-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、スチレン、ビニルシクロヘキサンなどの脂肪環または芳香環を有する炭素原子数が3～20の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。

またオレフィン重合用触媒(1)を用いたオレフィン系重合体の製造方法で使用されるオレフィンには、下記のような極性モノマーも例示され、オレフィン系重合体には、これらの1種または2種以上の重合体、下記極性モノマーと上記の $\alpha$ -オレフィンとの共重合も例示される。

極性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸等の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸、およびそのナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム等の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル等の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル；マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル等の不飽和グリシ

ジル基含有単量体などが挙げられる。これらの極性モノマーは1種単独で使用することもできるし、2種以上を併用することもできる。

極性モノマーと $\alpha$ -オレフィンとの共重合において、全モノマー中に占める $\alpha$ -オレフィンの割合は0.5～99.5モル%、好ましくは1～99モル%であるのが望ましい。

オレフィン重合用触媒(1)を用いたオレフィン系重合体の製造方法により得られるオレフィン系重合体には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ(4-メチル-ペンテン-1)、ポリヘキセン、ポリオクテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体などの他、オレフィン・極性モノマー共重合体の具体的なものとしては、 $\alpha$ -オレフィン・アクリル酸共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・アクリル酸メチル共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・アクリル酸エチル共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・アクリル酸イソプロピル共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・アクリル酸*n*-ブチル共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・アクリル酸イソブチル共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・メタクリル酸共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・メタクリル酸メチル共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・メタクリル酸エチル共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・メタクリル酸イソプロピル共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・メタクリル酸*n*-ブチル共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・メタクリル酸イソブチル共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・メタクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・酢酸ビニル共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・プロピオン酸ビニル共重合体、 $\alpha$ -オレフィ

ン・アクリル酸エチル・無水マレイン酸共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・アクリル酸エチル・メタクリル酸グリシジル共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・酢酸ビニル・メタクリル酸グリシジル共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・メタクリル酸グリシジル共重合体などが挙げられる。

また前記 $\alpha$ -オレフィンとともに、ブタジエン、イソプレン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどのポリエン系モノマーを共重合させることもできる。

これらのなかでは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンおよびこれらの組み合わせなどが好ましく、特にエチレンの単独重合、またはエチレンと炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合に好適である。

オレフィン重合用触媒(1)を用いた、オレフィンの(共)重合は、不活性炭化水素溶媒中で行うことが好ましく、このような不活性炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。これらのなかでは、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素およびオレフィン自身が好ましい。

オレフィンを(共)重合するに際して、遷移金属アミド化合物(A)は、重合容積1リットル当り、遷移金属原子に換算して、通常、約0.00005~0.1ミリモル好ましくは約0.0001~0

． 0 5 ミリモルの量で用いられる。

有機アルミニウムオキシ化合物(B-1) は、遷移金属アミド化合物 (A) 中の遷移金属原子 1 モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約 1 ～ 1 0, 0 0 0 モル、好ましくは 1 0 ～ 5, 0 0 0 モルとなるような量で用いられる。

またイオン化イオン性化合物(B-2) は、遷移金属アミド化合物 (A) 中の遷移金属原子 1 モルに対して、ボロン原子が、通常、約 0 . 5 ～ 2 0 モル、好ましくは 1 ～ 1 0 モルとなるような量で用いられる。

さらに有機アルミニウム化合物(B-3) は、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1) 中のアルミニウム原子 1 モルに対して、通常、約 0 ～ 2 0 0 モル、好ましくは約 0 ～ 1 0 0 モルとなるような量で必要に応じて用いられる。また、イオン化イオン性化合物(B-2) 中のボロン 1 モルに対して、通常、0 ～ 1 0 0 0 モル、好ましくは約 0 ～ 5 0 0 モルとなるような量で必要に応じて用いられる。

本発明では、オレフィン系重合体、たとえばエチレン系重合体を製造するに際しては、触媒を形成する上記遷移金属アミド化合物 (A)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1) および／またはイオン化イオン性化合物(B-2)、さらには有機アルミニウム化合物(B-3) をそれぞれ別々に重合反応器に供給してもよいし、また予め遷移金属アミド化合物 (A)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1) および／またはイオン化イオン性化合物(B-2)、必要に応じて有機アルミニウム化合物(B-3) を重合器外で混合し、必要に応じて所定時間各成分を接触させて触媒を調製してから共重合反応に供してもよい。

遷移金属アミド化合物(A)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1) および/またはイオン化イオン性化合物(B-2) および有機アルミニウム化合物(B-3) は、通常 $-100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-70\sim 100^{\circ}\text{C}$ で混合接触させることができる。また、触媒を調製する際には、触媒成分と反応不活性な炭化水素媒体を用いることができ、このような不活性炭化水素媒体としては重合に用いられる不活性炭化水素媒体と同様のものが挙げられる。

重合温度は、 $-60\sim 250^{\circ}\text{C}$ が通常であり、なかでも $80\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、さらには $100\sim 220^{\circ}\text{C}$ 、特には $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましい。

重合温度を $80^{\circ}\text{C}$ 以上にすると、除熱が容易であり、除熱装置を小型化することができる。また、同一の除熱装置では、生産性を向上させることができる。さらに、高温で重合を行うためポリマー濃度を高くしても、溶液粘度があまり高くなりえず攪拌動力も低減できるため生産性が向上する。

本発明では、重合圧力は、大気圧 $\sim 100\text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは大気圧 $\sim 50\text{ kg/cm}^2$ 、より好ましくは大気圧 $\sim 30\text{ kg/cm}^2$ の範囲である。また、滞留時間(重合時間)は、通常0.1 $\sim$ 4時間、好ましくは0.2 $\sim$ 2時間である。

重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができるが、連続式で行うことが好ましい。さらに重合を反応条件を変えて2段以上に分けて行うこともできる。

オレフィン系重合体の分子量は、重合温度などの重合条件を変更することにより調節することができ、また水素(分子量調節剤)の



使用量を制御することにより調節することもできる。

重合直後の生成物は、従来公知の分離・回収方法により、重合溶液から回収し乾燥して、オレフィン系重合体を得る。

このようにして得られたオレフィン系重合体、たとえばエチレン系重合体としては、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン成分比が、通常 55 / 45 ~ 98 / 2、好ましくは 60 / 40 ~ 95 / 5 の範囲であり、メルトフローレート (MFR) が、通常 0.01 ~ 200 g / 10分、好ましくは 0.03 ~ 100 g / 10分の範囲にあり、密度は、通常 0.85 ~ 0.95 g / cm<sup>3</sup>、好ましくは 0.86 ~ 0.94 g / cm<sup>3</sup> の範囲にある重合体がある。

本発明では、上記のようなオレフィン重合用触媒 (1) の存在下にオレフィンを (共) 重合しているので、分子量の大きいオレフィン系重合体、とくにエチレン (共) 重合体を得られ、なかでもモノマー含量の高いエチレン共重合体を得られる。また、モノマー濃度が低くてもモノマー含量の高いエチレン共重合体を得られる。

さらに、上記のような製造方法によれば、分子量分布および組成分布が狭いオレフィン系重合体も得ることができる。

本発明に係るオレフィン重合用触媒 (2) は、

(A') 下記一般式 (II) で表される遷移金属アミド化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2) 遷移金属アミド化合物 (A') と反応してイオン対を形成する化合物、

および

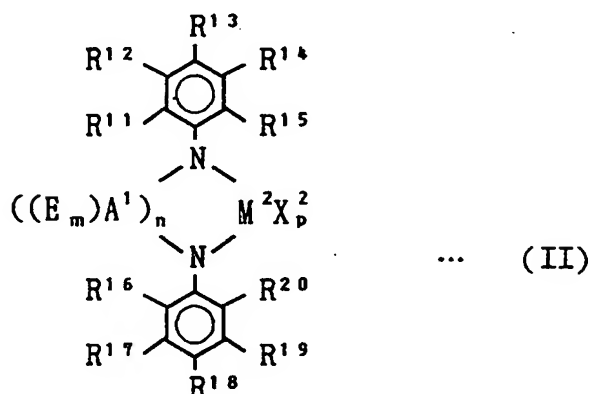
(B-3) 有機金属化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物

とから形成されている。

以下、オレフィン重合用触媒（２）を形成する各成分について説明する。

### （Ａ'）遷移金属アミド化合物

本発明で用いられる（Ａ'）遷移金属アミド化合物は、下記一般式（II）で表される化合物である。



式中、 $M^2$  は周期表第 3 ～ 6 族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第 4 族の遷移金属原子であることが好ましく、特にチタンが好ましい。

$R^{11} \sim R^{20}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基好ましくは炭素原子数が 1 ないし 20 の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、 $-\text{COOR}^{21}$ 、 $-\text{N}(R^{22})\text{C}(\text{O})R^{23}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})R^{24}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NR}^{25}_2$  または  $-\text{N}(R^{26})\text{S}(\text{O}_2)R^{27}$  を示す。

ただし、 $R^{11} \sim R^{15}$  のうち少なくとも 1 つは水素以外の基であり、かつ  $R^{16} \sim R^{20}$  のうち少なくとも 1 つは水素以外の基である。

炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、アントリルなどの炭素原子数が6～20のアリール基；これらのアリール基に前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基などが挙げられる。

ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

有機シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリルなどが挙げられる。

アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが挙げられる。

アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

$-\text{COOR}^{21}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{22})\text{C}(\text{O})\text{R}^{23}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{24}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NR}^{25}_2$  または  $-\text{N}(\text{R}^{26})\text{S}(\text{O}_2)\text{R}^{27}$  (ただし、 $\text{R}$

$R^{21} \sim R^{27}$ は炭素原子数が1～5のアルキル基を示す。)で示される基としては、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{S}(\text{O}_2)\text{CH}_3$ などが挙げられる。

また $R^{11} \sim R^{15}$ で示される基のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよく、 $R^{16} \sim R^{20}$ で示される基のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよい。この場合、2個またはそれ以上の基に相当する部分の炭素原子数が3～30の環含有構造が好ましい。

$m$ は、1または2である。

$n$ は、1または2である。

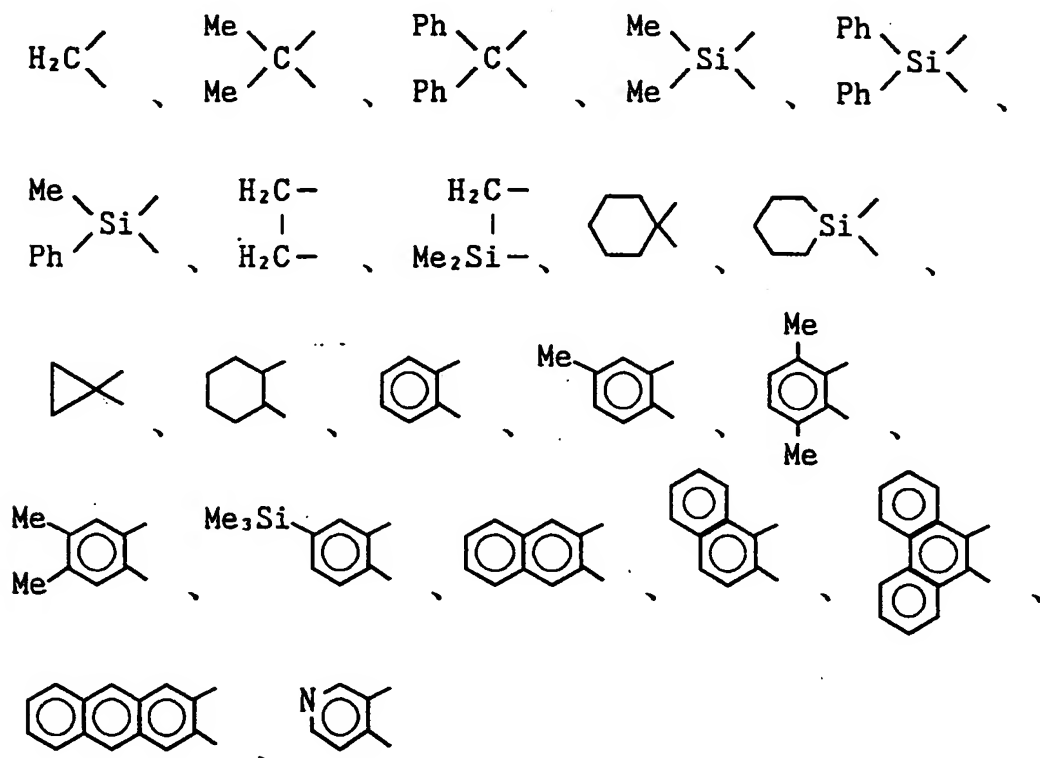
$(\text{E}_m)\text{A}^1$ 。で示される2個の窒素原子を結合する結合基は、具体的には、 $-(\text{E}_m)\text{A}^1-$ または $-(\text{E}_m)\text{A}^1-(\text{E}_m)\text{A}^1-$ で示される結合基である。

$\text{A}^1$ は、周期表第14族の原子を示し、具体的には、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子などが挙げられ、好ましくは炭素原子またはケイ素原子である。また $n$ が2の場合には、 $\text{A}^1$ で示される2個の基は互いに同一でも異なってもよい。

$\text{E}$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の原子またはこれらの原子を含有する置換基であり、好ましくは炭素、水素、窒素およびケイ素から選ばれる少なくとも

1種の原子を含有する置換基である。またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。

((E<sub>m</sub>)A<sup>1</sup>)<sub>p</sub>で示される2個の窒素原子を結合する結合基として具体的には以下のような基などが挙げられる。



(上記例示中、Meはメチル基を示し、Phはフェニル基を示す。)

pは、0～4の整数である。

X<sup>2</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示す。なお、pが2以上の場合には、X<sup>2</sup>で示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよい。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ

る。

炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

酸素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。これらの酸素含有基においては、炭素原子数が20以下であることが好ましい。

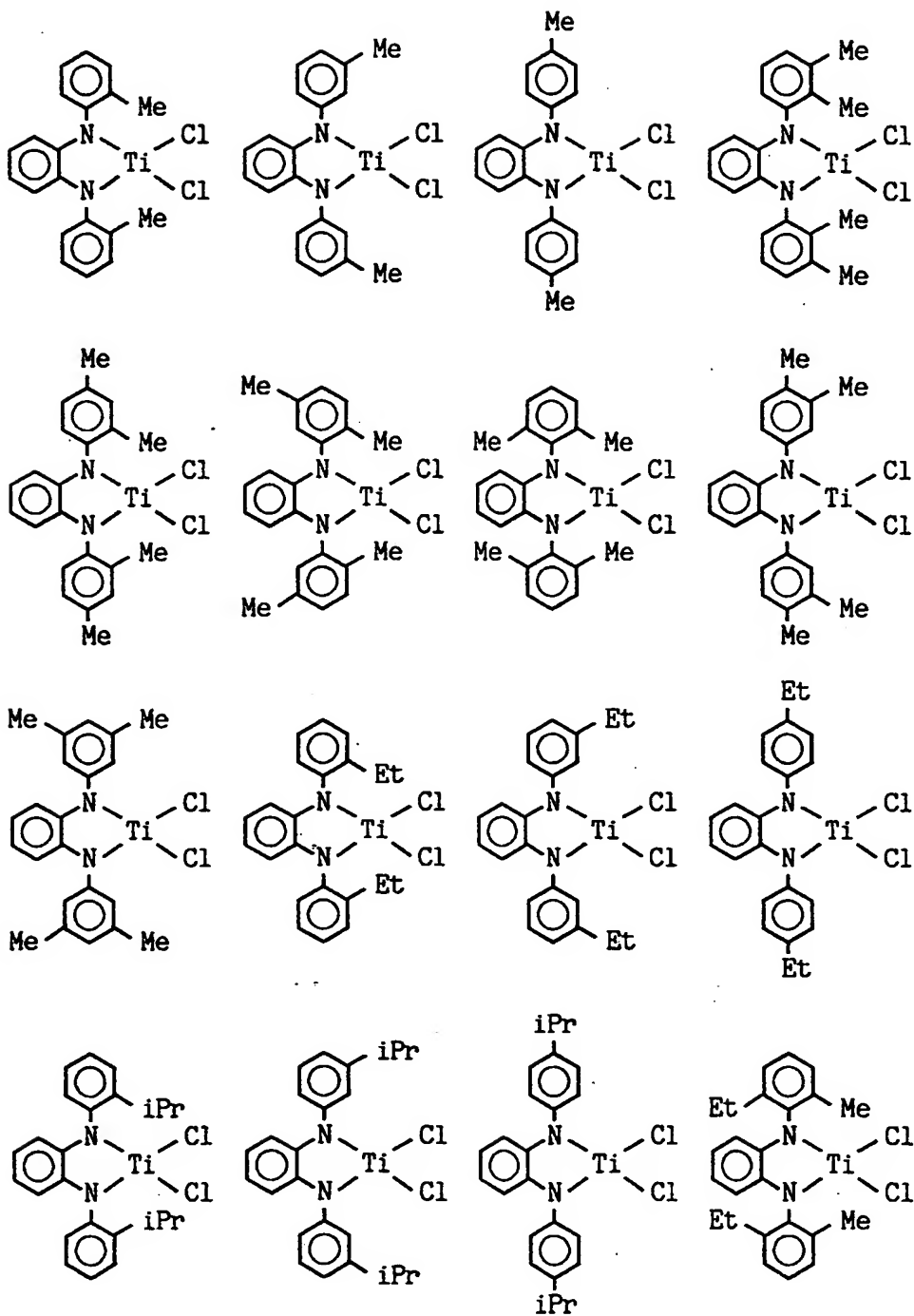
イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、

p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

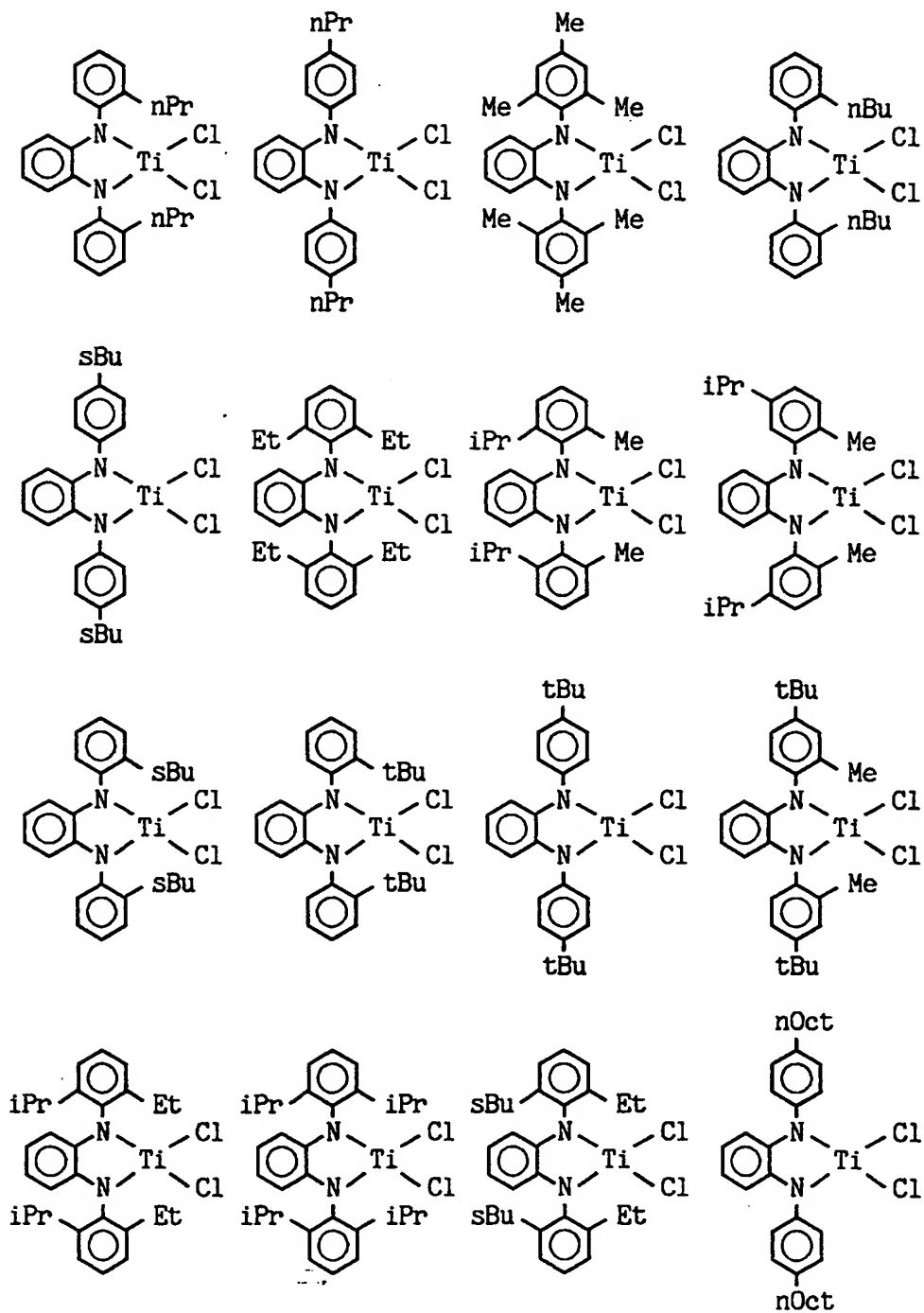
ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

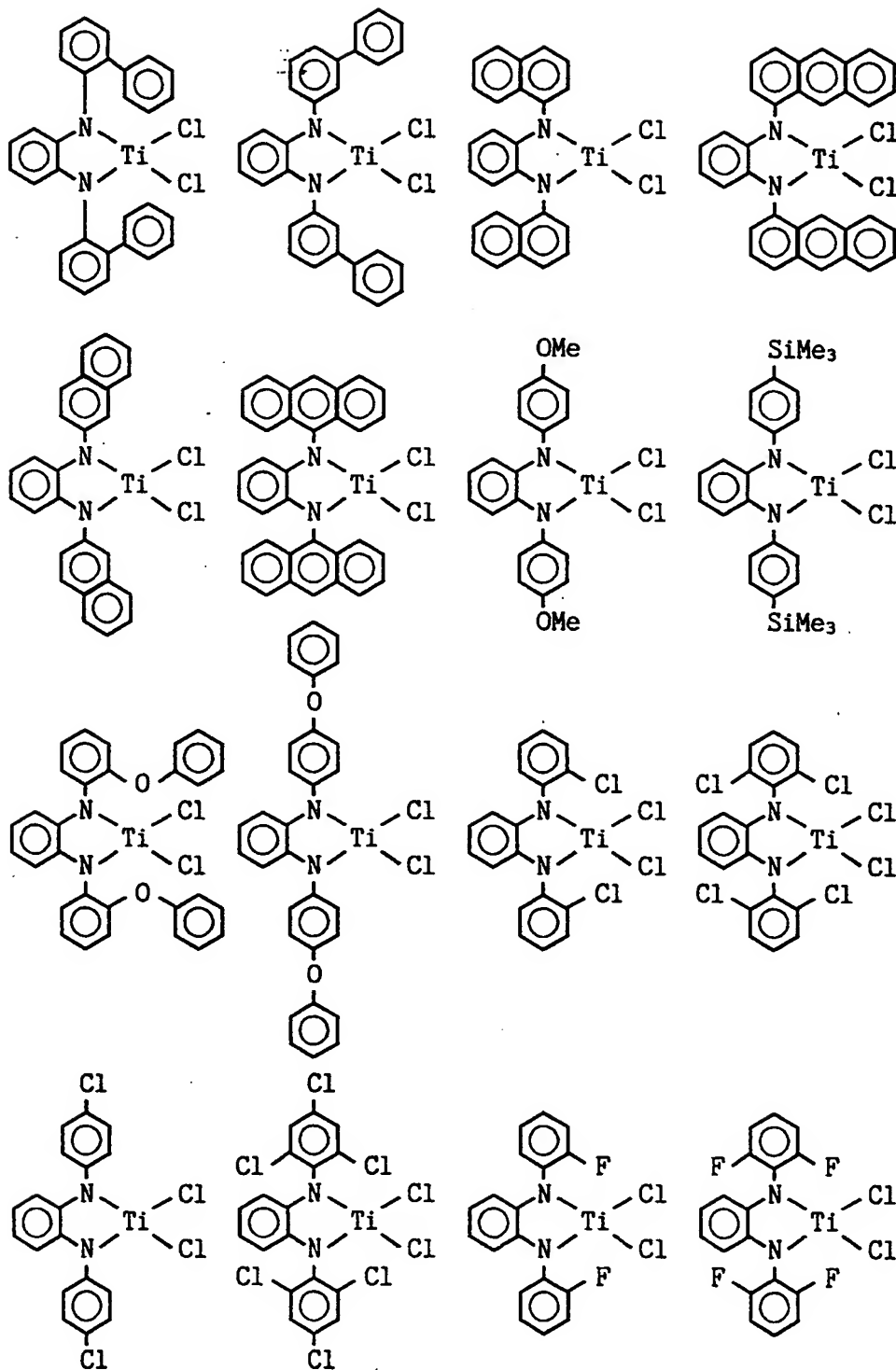
これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基が好ましい。

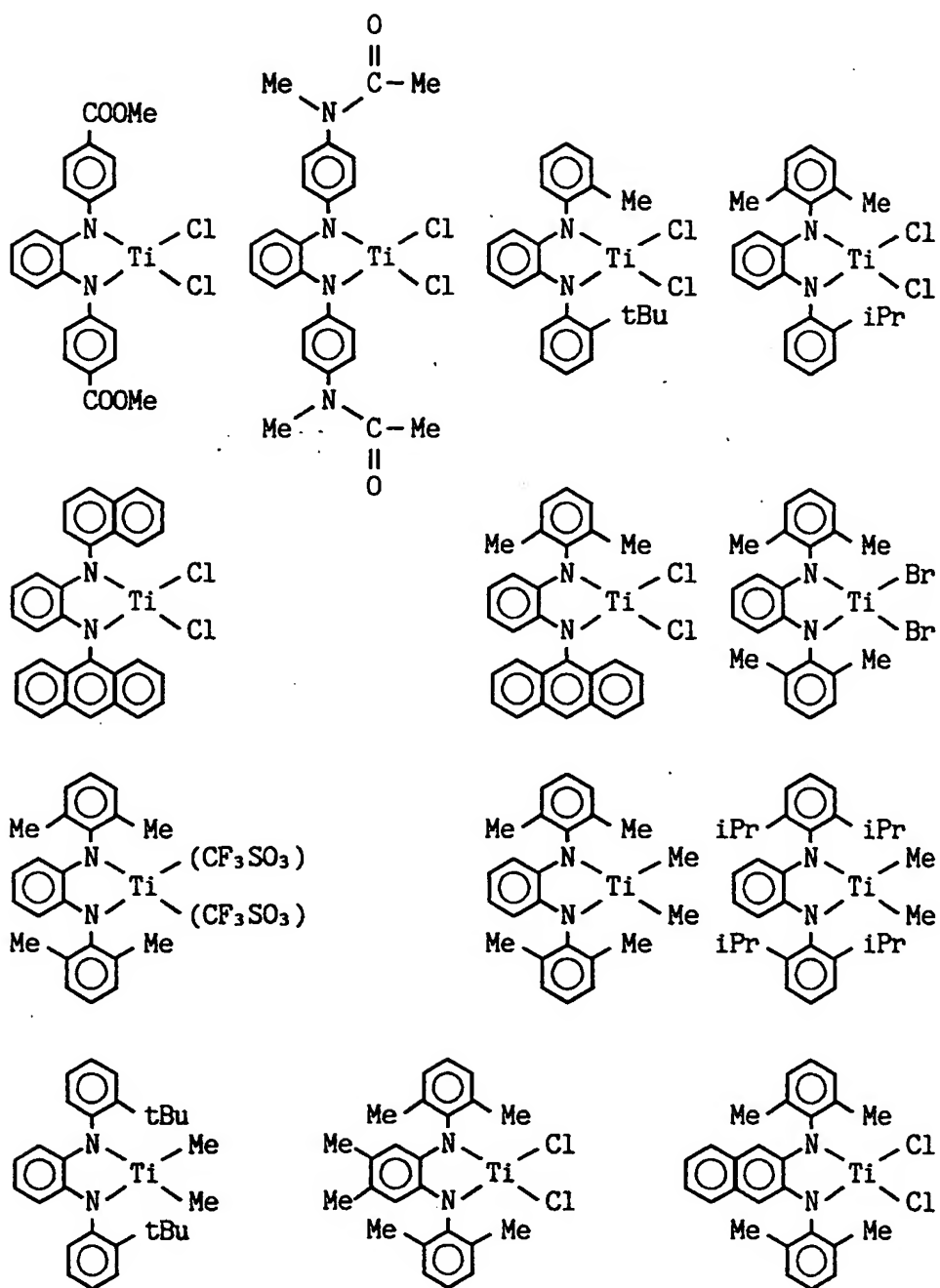
以下に、上記一般式(I)で表される遷移金属アミド化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

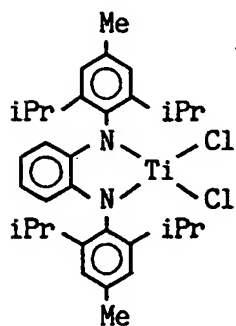
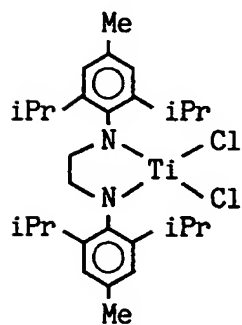
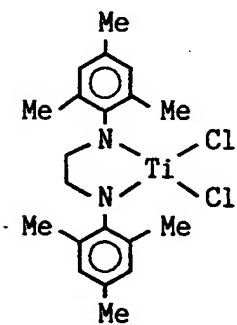
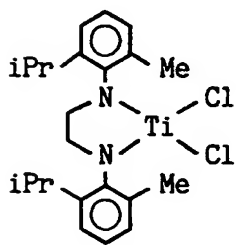
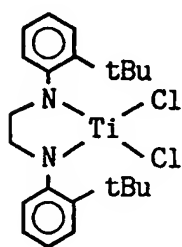
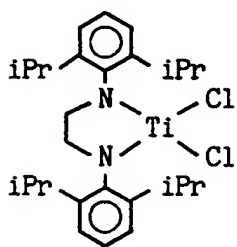
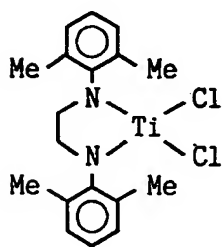
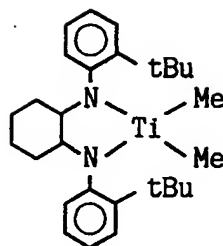
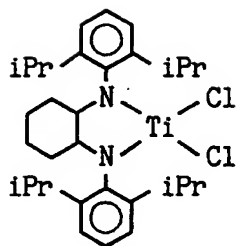
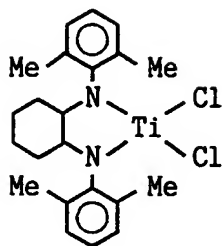


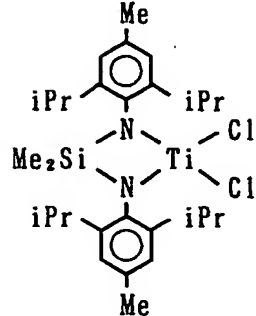
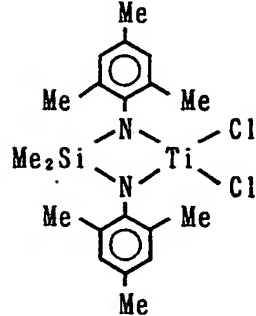
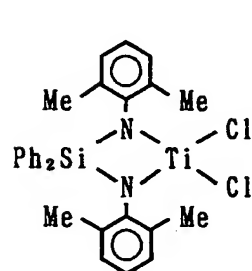
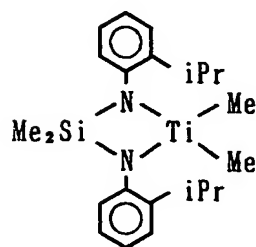
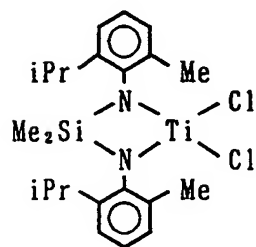
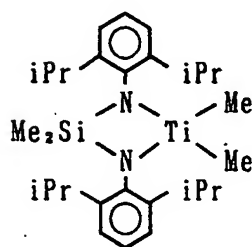
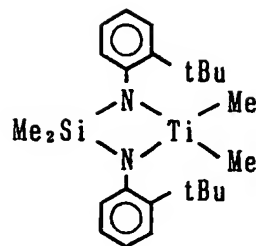
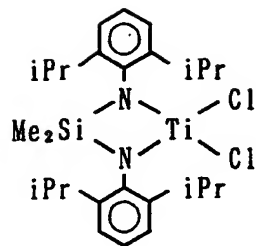
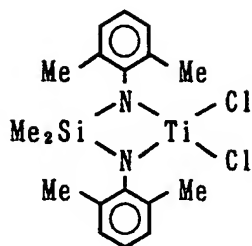












なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはi-プロピル基を示し、sBuはsec-ブチル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示し、nOctはn-オクチル基を示す。

本発明では、上記のような化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた遷移金属アミド化合物(A')を用いることもできる。

これらの遷移金属アミド化合物(A')の中で、M<sup>2</sup>がチタンであり、2個の窒素原子を結合する基が、環状炭化水素化合物の残基、好ましくは環含有構造の炭素原子数が3～30の環状炭化水素化合物の残基である遷移金属アミド化合物が好ましく、2個の窒素原子を結合する基が、ベンゼンなどの芳香族炭化水素化合物の残基である遷移金属アミド化合物が特に好ましい。

これらの遷移金属アミド化合物(A')は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明に係るオレフィン重合用触媒(2)で用いられる(B-1)有機アルミニウムオキシ化合物および(B-3)有機金属化合物は前記と同様の化合物である。(B-2)遷移金属アミド化合物(A')と反応してイオン対を形成する化合物は、前記イオン化イオン性化合物と同様の化合物である。

オレフィン重合用触媒(2)は、上記のような遷移金属アミド化合物(A')と、(B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(B-2)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物および(B-3)有機金属化合物(B)とともに、必要に応じて後述するよう

な微粒子状担体 (C) を含んでいてもよい。

#### (C) 微粒子状担体

オレフィン重合用触媒 (2) で必要に応じて用いられる (C) 微粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、粒径が  $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $20 \sim 200 \mu\text{m}$  の顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機化合物としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$  など、またはこれらを含む混合物、たとえば  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$  などを例示することができる。これらの中で  $\text{SiO}_2$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の成分を主成分とするものが好ましい。

なお、上記無機酸化物には少量の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

このような (C) 微粒子状担体は種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が  $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にあり、細孔容積が  $0.3 \sim 2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$  の範囲にあることが望ましい。該担体は、必要に応じて  $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $150 \sim 700^\circ\text{C}$  で焼成して用いられる。

さらに、本発明に用いることのできる微粒子状担体（C）としては、粒径が10～300  $\mu\text{m}$ の範囲にある有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14の $\alpha$ -オレフィンの主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

本発明に係るオレフィン重合用触媒（2）は、上記のような遷移金属アミド化合物（A'）と、（B-1）有機アルミニウムオキシ化合物、（B-2）イオン化イオン性化合物および（B-3）有機金属化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物（B）と、必要に応じて微粒子状担体（C）とからなる。図2に、オレフィン重合用触媒（2）を用いたオレフィンの重合工程の一例を示す。

本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法には、前記オレフィン重合用触媒（2）の存在下に、オレフィンを単独重合させるか、または2種以上の $\alpha$ -オレフィンを共重合させる態様がある。

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- （1）成分（A'）と、（B-1）有機アルミニウムオキシ化合物、（B-2）イオン化イオン性化合物および（B-3）有機金属化合物から選ばれる少なくとも1種の成分（B）（以下単に「成分（B）」という。）とを任意の順序で重合器に添加する方法。
- （2）成分（A'）と成分（B）を予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。



(3) 成分(A')と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(4) 成分(A')を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 成分(A')と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒を重合器に添加する方法。

(6) 成分(A')と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(7) 成分(B)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(A')を任意の順序で重合器に添加する方法。

(8) 成分(B)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、成分(A')、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

上記の微粒子状担体(C)に成分(A')および成分(B)が担持された固体触媒成分はオレフィンが予備重合されていてもよい。

本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施できる。

液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、前記オレフィン重合用触媒(1)を用いたオレフィン系重合体の製造方法で使用される不活性化炭化水素媒体と同様のものを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。これらのなかでは、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素およびオレフ

イン自身が好ましい。

オレフィン重合用触媒(2)を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、遷移金属アミド化合物(A')は、反応容積1リットル当たり、通常 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルとなるような量で用いられる。

有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)は、(B-1)中のアルミニウム原子と、遷移金属アミド化合物(A')中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-1)/M]が、通常10～5000、好ましくは20～2000となるような量で用いられる。イオン化イオン性化合物(B-2)は、(B-2)と、遷移金属アミド化合物(A')中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-2)/M]が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。有機金属化合物(B-3)は、(B-3)と、遷移金属アミド化合物(A')中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-1)/M]が、通常0.01～5000、好ましくは0.05～2000となるような量で用いられる。

重合温度は、通常 $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 170^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常常圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

得られるオレフィン系重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。

オレフィン重合用触媒（２）により重合することができるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、１-ブテン、１-ペンテン、１-ヘキセン、３-メチル-１-ブテン、３-メチル-１-ペンテン、３-エチル-１-ペンテン、４-メチル-１-ペンテン、４-メチル-１-ヘキセン、４,４-ジメチル-１-ヘキセン、４,４-ジメチル-１-ペンテン、４-エチル-１-ヘキセン、３-エチル-１-ヘキセン、１-オクテン、１-デセン、１-ドデセン、１-テトラデセン、１-ヘキサデセン、１-オクタデセン、１-エイコセンなどの炭素原子数が２～２０の $\alpha$ -オレフィン；

スチレン、ジメチルスチレン類、アリルベンゼン、アリルトルエン類、ビニルナフタレン類、アリルナフタレン類などの芳香族ビニル化合物；

ビニルシクロヘキサンの、ビニルシクロペンタンの、ビニルシクロヘプタンの、アリルノルボルナンのなどの脂環族ビニル化合物；

シクロペンテン、シクロヘブテン、ノルボルネン、５-メチル-２-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、２-メチル-１,４,５,８-ジメタノ-１,２,３,４,４<sub>a</sub>,５,８,８<sub>a</sub>-オクタヒドロナフタレンなどの環状オレフィン、１,４-ペンタジエン、１,５-ヘキサジエンなどの炭素原子数が４～２０の鎖状ポリエン、５-エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの環状ポリエンなどを挙げることができる。

本発明の製造方法に係るオレフィン重合用触媒（３）は、

（Ａ＂）下記一般式（III）で表される遷移金属アミド化合物と、

（Ｂ）（Ｂ-１）有機アルミニウムオキシ化合物、

（Ｂ-２）遷移金属アミド化合物（Ａ＂）と反応してイオン対を形成する化合物、

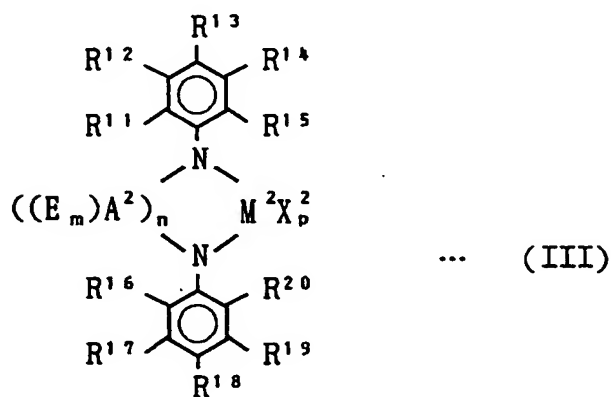
および

(B-3) 有機金属化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とから形成されている。

以下、本発明の製造方法に係るオレフィン重合用触媒(3)を形成する各成分について説明する。

#### (A'') 遷移金属アミド化合物

本発明で用いられる(A'') 遷移金属アミド化合物は、下記一般式(III)で表される化合物である。



式中、 $\text{M}^2$  は周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族の遷移金属原子であることが好ましく、特にチタンが好ましい。

$\text{R}^{11} \sim \text{R}^{20}$  は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式(II)中の $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{20}$ と同義である。

$m$  は、0～2の整数である。

$n$  は、3～5の整数である。

$\text{A}^2$  は、互いに同一でも異なってもよく、周期表第13～1

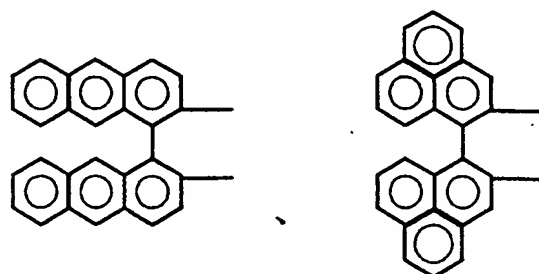
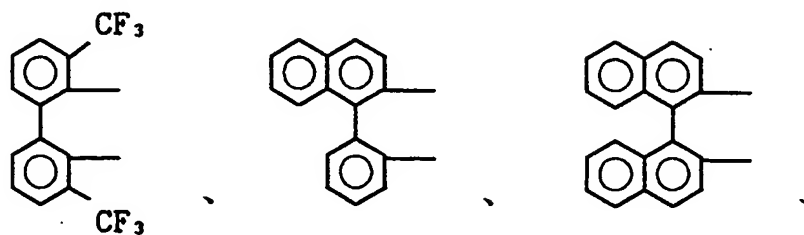
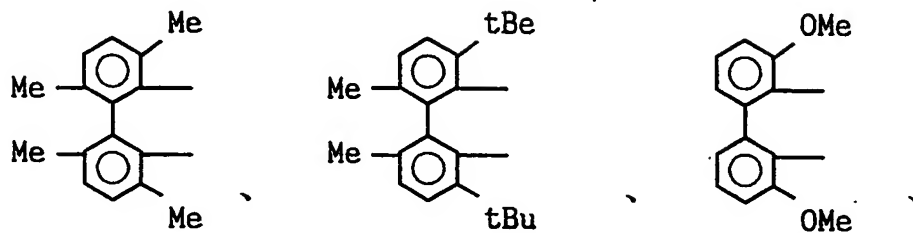
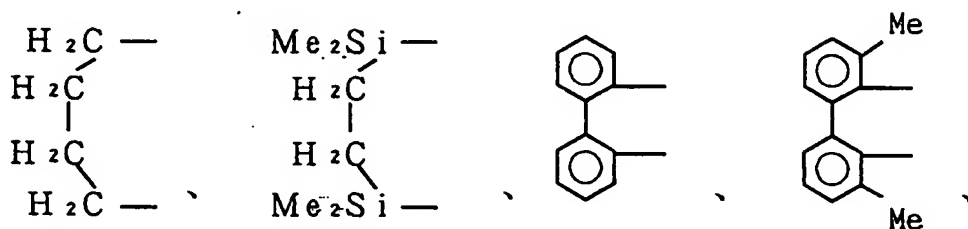
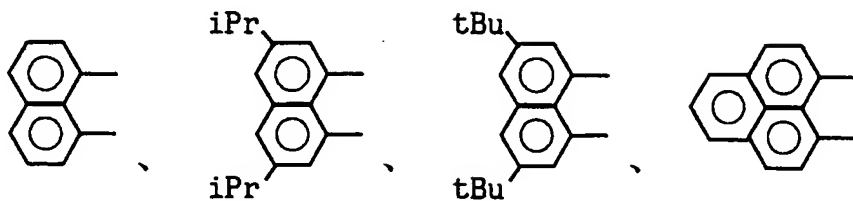
6 族の原子を示し、具体的にはホウ素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、硫黄原子、ゲルマニウム原子、セレン原子、スズ原子などが挙げられ、炭素原子またはケイ素原子であることが好ましい。

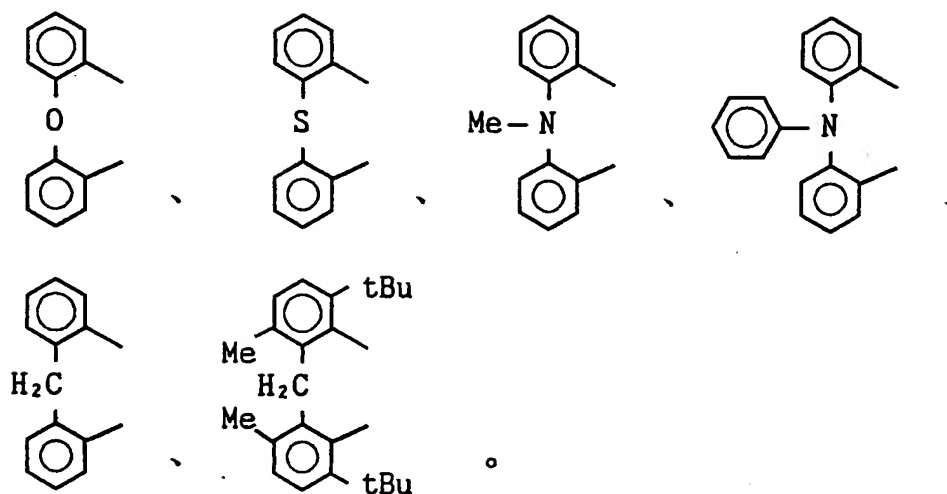
E は、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも 1 種の原子またはこれらの原子を含有する置換基であり、好ましくは炭素、水素、窒素およびケイ素から選ばれる少なくとも 1 種の原子を含有する置換基である。また E で示される 2 個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。

$((E_m)A^2)$  で示される 2 個の窒素原子を結合する基として具体的には以下のような 2 価の結合基などが挙げられる。

- CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>C(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>C(Et)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>C(nPr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>C(iPr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>C(nBu)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>C(iBu)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>C(sBu)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>C(cPen)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>C(cHex)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>C(Me)(Et)CH<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>C(Me)(iPr)CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>C(Me)(iBu)CH<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>C(Me)(tBu)CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>C(Me)(iPen)CH<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>C(Me)(Ph)CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>C(Et)(iPr)CH<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>C(Et)(iBu)CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>C(Et)(iPen)CH<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>C(iPr)(iBu)CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>C(iPr)(iPen)CH<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>Si(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>Si(Et)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、

- $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{nBu})_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{Ph})_2\text{CH}_2-$ 、  
 $-\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})-$ 、 $-\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})-$ 、  
 $-\text{Si}(\text{Me})_2\text{O Si}(\text{Me})_2-$ 、





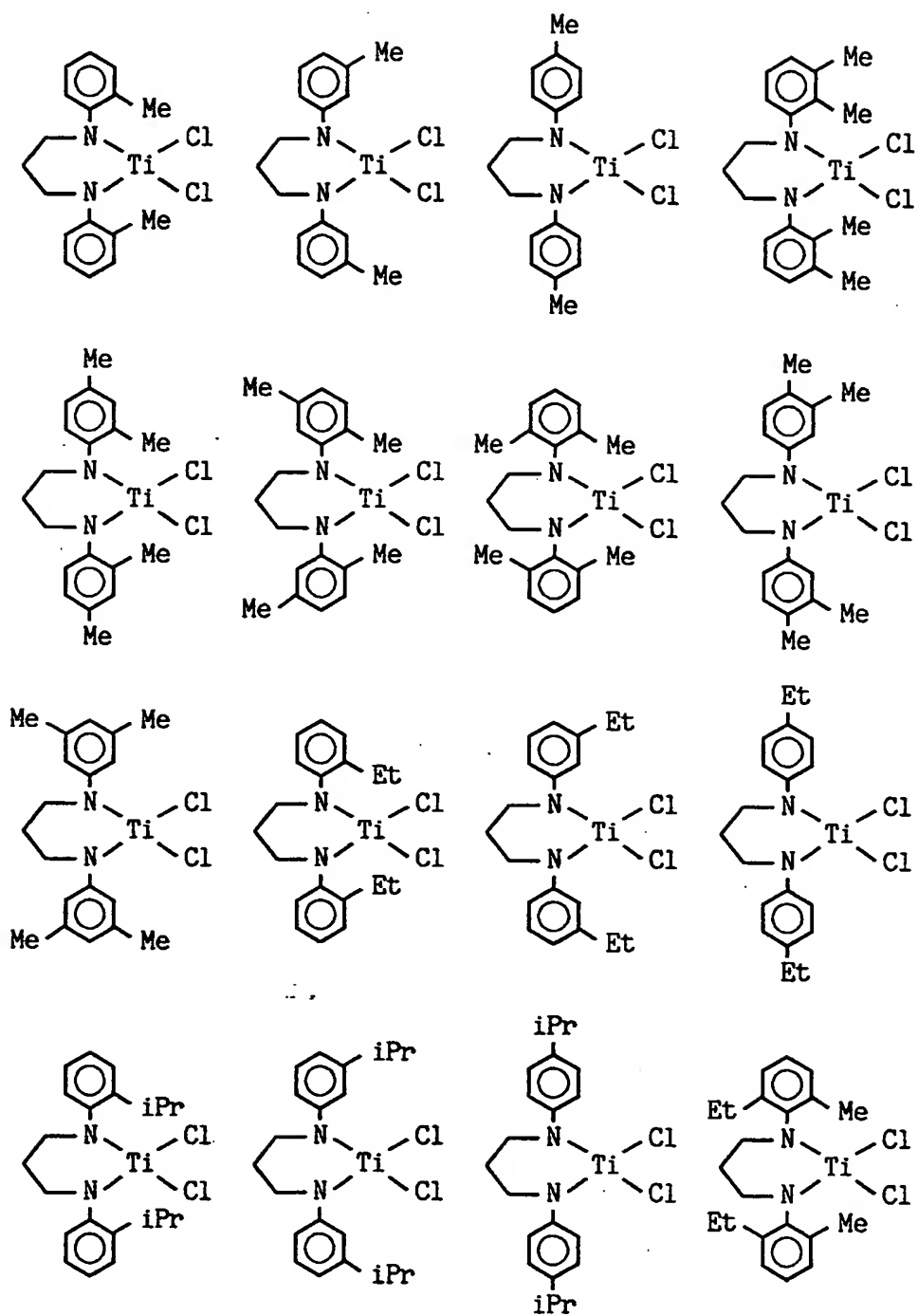
なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、iBuはイソブチル基を示し、sBuはsec-ブチル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示し、iPenはイソペンチル基を示し、cPenはシクロペンチル基を示し、cHexはシクロヘキシル基を示し、Phはフェニル基を示す。

pは、0～4の整数である。

$X^2$ は、前記一般式(II)中の $X^2$ と同義である。なお、pが2以上の場合には、 $X^2$ で示される複数の基は、互いに同一でも異なっているもよい。

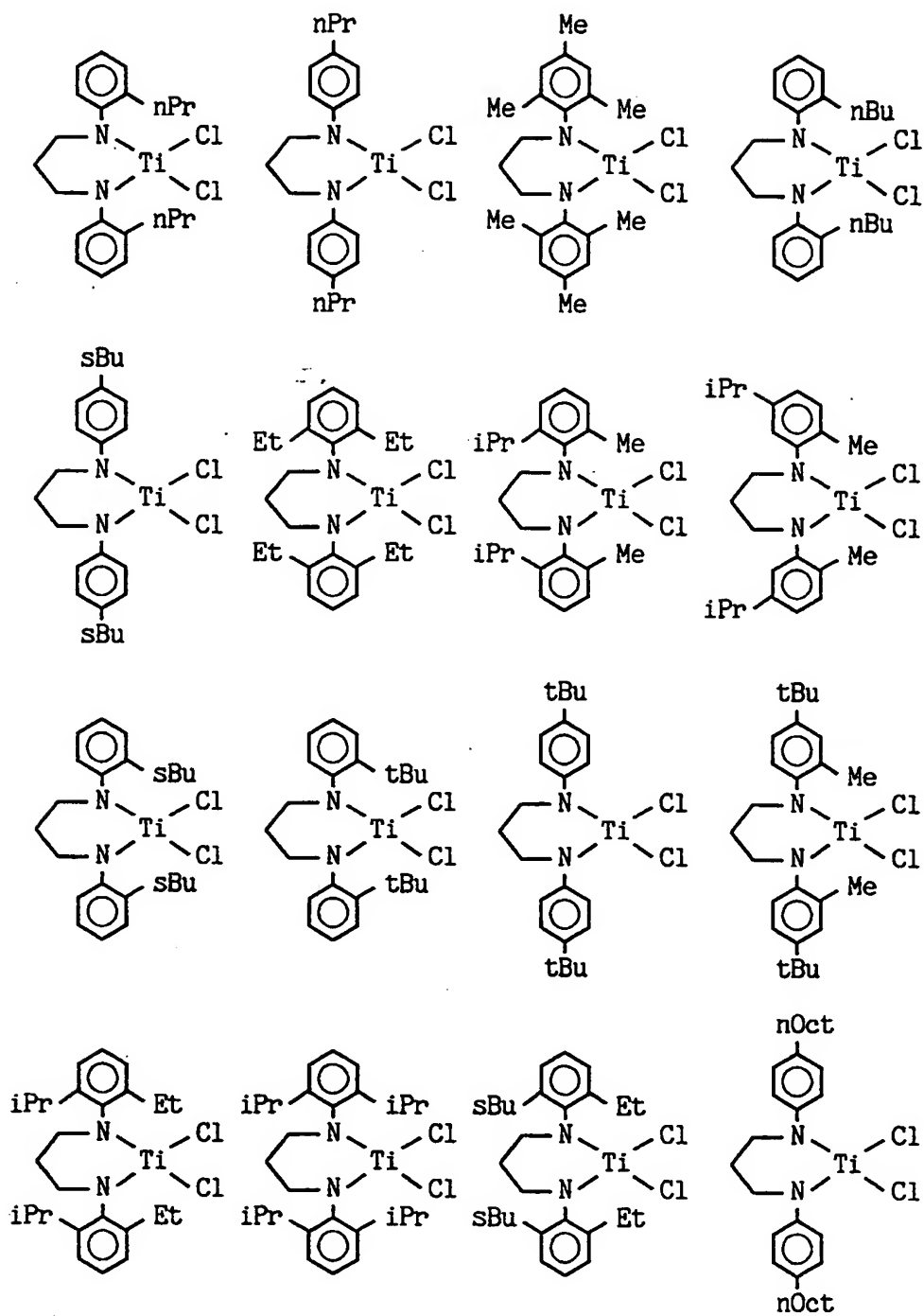
これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。

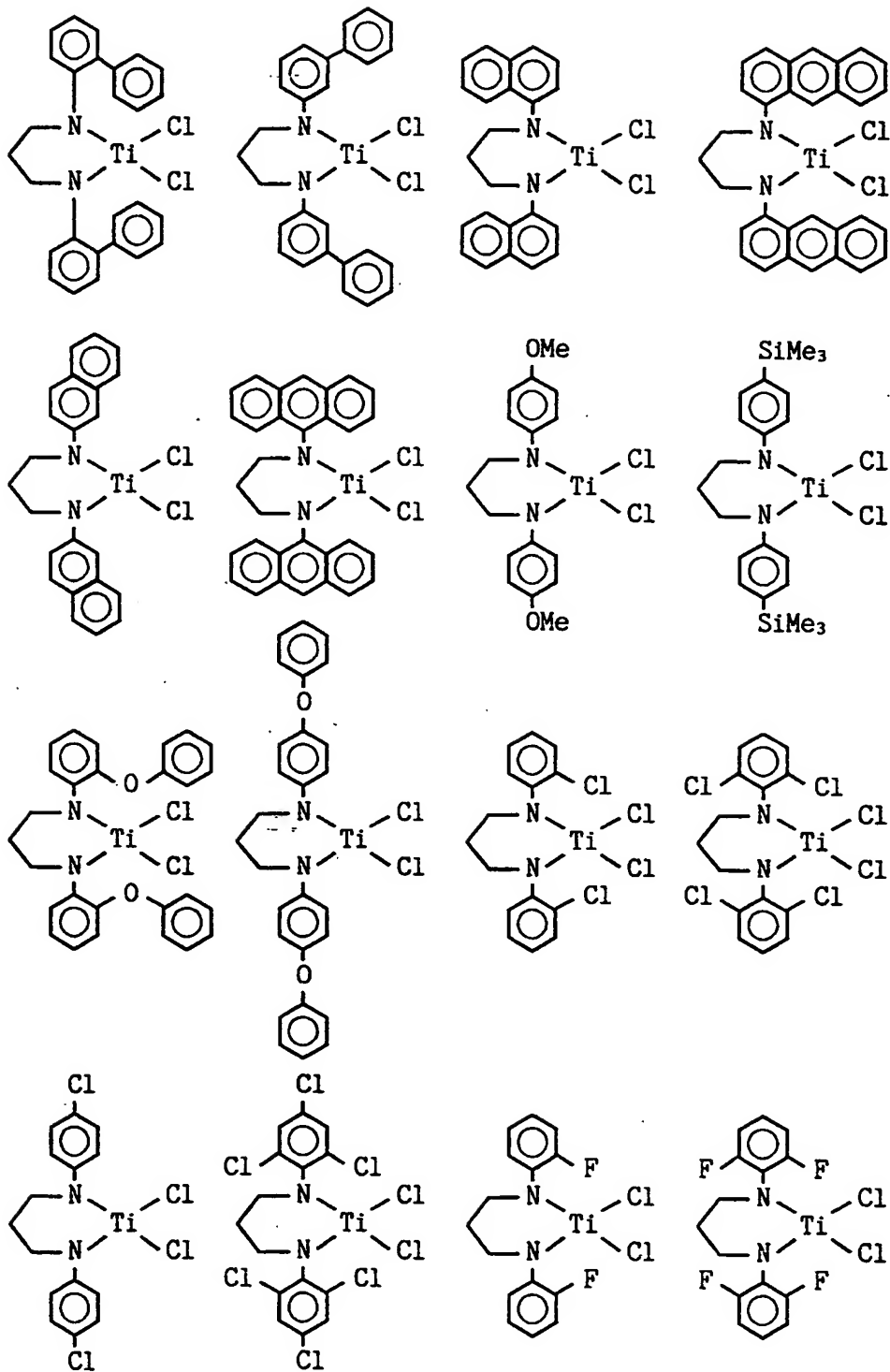
以下に、上記一般式(III)で表される遷移金属アミド化合物( $A''$ )の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

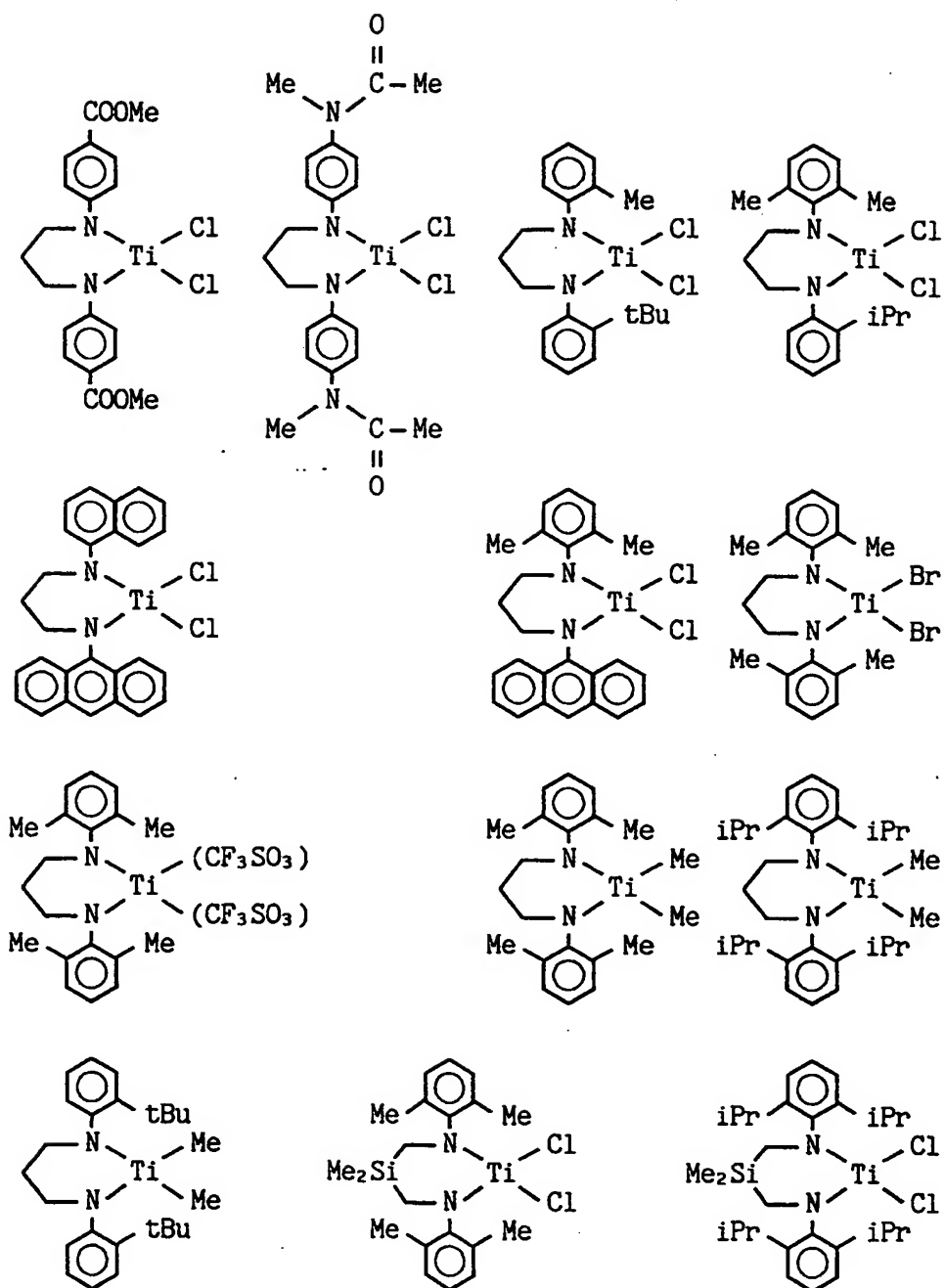


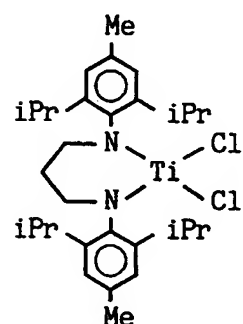
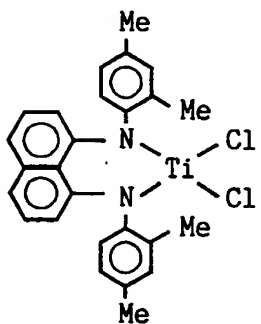
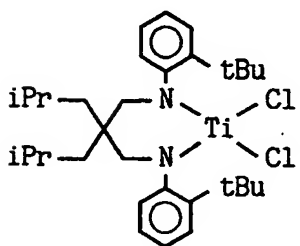
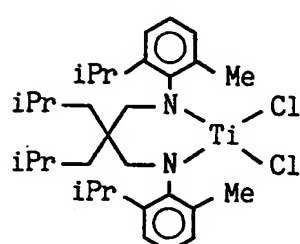
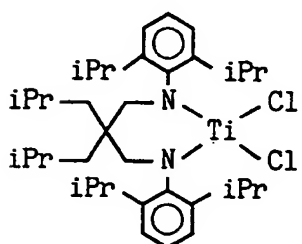
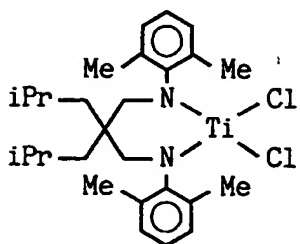
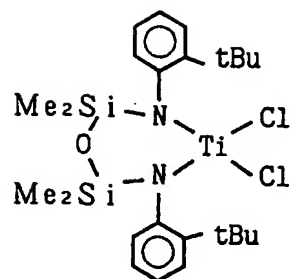
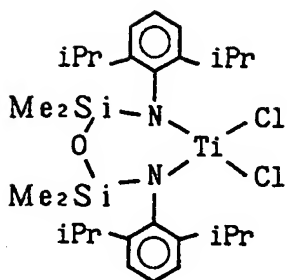
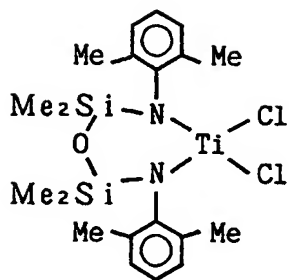


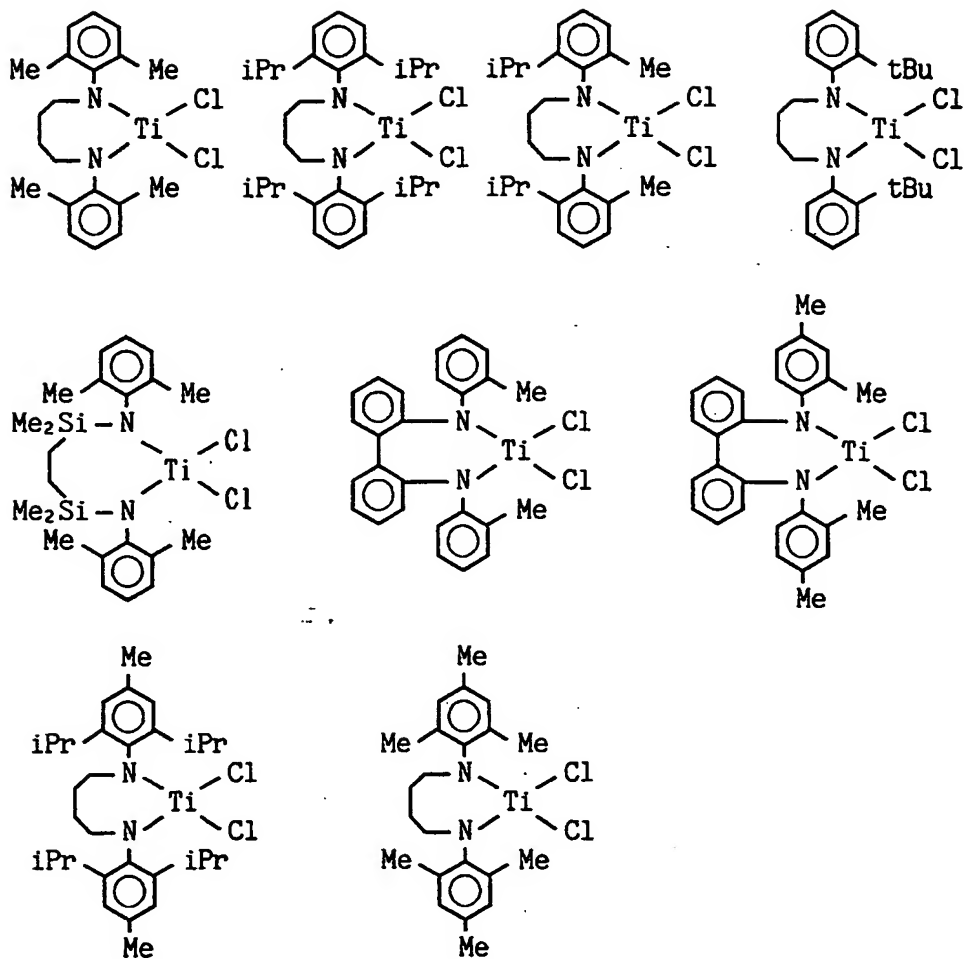
74

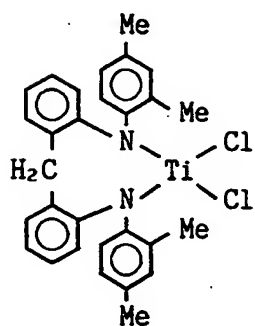
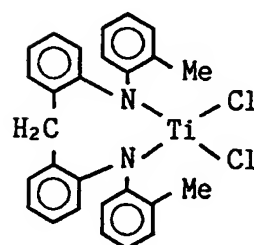
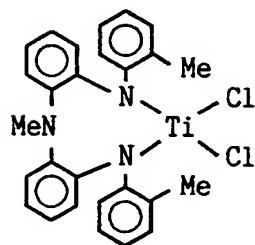
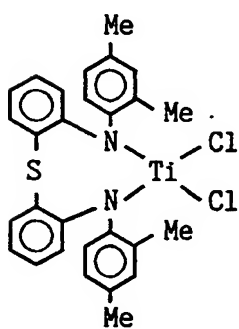
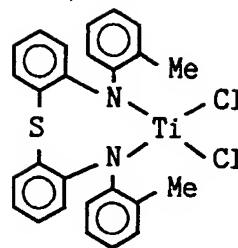
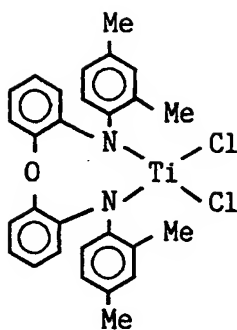
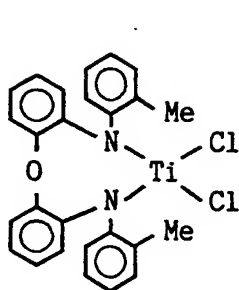












なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、iPrはiso-プロピル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、nBuはn-ブチル基、sBuはsec-ブチル基、tBuはtert-ブチル基、nOctはn-オクチル基を示す。

本発明では、上記のような化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた遷移金属アミド化合物を用いることもできる。

これらの遷移金属アミド化合物 ( $A''$ ) の中で、 $M^2$  がチタンであり、2個の窒素原子を結合する基の  $A^2$  が炭素またはケイ素であり、nが3である遷移金属アミド化合物が好ましい。

これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせで用いてもよい。

本発明の製造方法に係るオレフィン重合用触媒 (3) で用いられる (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物および (B-3) 有機金属化合物は前記と同様の化合物である。また (B-2) 遷移金属アミド化合物 ( $A''$ ) と反応してイオン対を形成する化合物は、前記イオン化イオン性化合物と同様の化合物である。

本発明の製造方法に係るオレフィン重合用触媒 (3) は、上記のような遷移金属アミド化合物 ( $A''$ ) と、(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、(B-2) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物および (B-3) 有機金属化合物 (B) とともに、必要に応じて前記のような微粒子状担体 (C) を含んでいてもよい。図3に、オレフィン重合触媒 (3) を用いたオレフィンの重合工程の一例を示す。

本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法には、前記オレフィン重合用触媒（３）の存在下に、①芳香族ビニル化合物と $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて芳香族ビニル化合物・ $\alpha$ -オレフィン共重合を製造する態様、②炭素原子数が３以上の $\alpha$ -オレフィンとエチレンとを共重合させてエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を製造する態様、③炭素原子数が３以上の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも２種の $\alpha$ -オレフィンを共重合させて $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を製造する態様、④直鎖状または分岐鎖状のオレフィンと環状オレフィンとを共重合させて環状オレフィン系共重合体を製造する態様、がある。

芳香族ビニル化合物・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体または $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を製造する際には、遷移金属アミド化合物（Ａ＂）と、（Ｂ-１）有機アルミニウムオキシ化合物、（Ｂ-２）イオン化イオン性化合物および（Ｂ-３）有機金属化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物（Ｂ）と、必要に応じて微粒子状担体（Ｃ）とからなるオレフィン重合用触媒（３）が好ましく用いられる。

本発明の製造方法に係るオレフィン重合用触媒（３）を用いた芳香族ビニル化合物・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法で用いられる $\alpha$ -オレフィンとして具体的には、エチレン、プロピレン、１-ブテン、１-ペンテン、１-ヘキセン、３-メチル-１-ブテン、３-メチル-１-ペンテン、３-エチル-１-ペンテン、４-メチル-１-ペンテン、４-メチル-１-ヘキセン、４,４-ジメチル-１-ヘキセン、４,４-ジメチル-１-ペンテン、４-エチル-１-ヘキセン、３-エチル-１-ヘキセン、１-オクテン、



1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。これらの $\alpha$ -オレフィンは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

本発明の製造方法に係るオレフィン重合用触媒(3)を用いた芳香族ビニル化合物・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法で用いられる芳香族ビニル化合物として具体的には、スチレン；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*, *p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；3-フェニルプロピレン、4-フェニルブテン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。これらの芳香族ビニル化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

本発明の製造方法に係るオレフィン重合用触媒(3)を用いたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法または $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の製造方法で用いられる炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン以外の前記芳香族ビニル化合物・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法で用いられる $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。これらのなかでは炭素原子数が3～10の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。

また、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法または $\alpha$ -

オレフィンランダム共重合体の製造方法では、必要に応じて、1,4-ヘキサジエン、5-エチリデンノルボルネンなどのジエン、1,5,9-デカトリエンなどのトリエン類を共重合することも可能である。

本発明に係る芳香族ビニル化合物・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法および $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の製造方法では、重合の際には、各触媒成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1) 成分(A'')と、(B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(B-2)イオン化イオン性化合物および(B-3)有機金属化合物から選ばれる少なくとも1種の成分(B)（以下単に「成分(B)」という。）とを任意の順序で重合器に添加する方法。
- (2) 成分(A'')と成分(B)を予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。
- (3) 成分(A'')と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。
- (4) 成分(A'')を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (5) 成分(A'')と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒を重合器に添加する方法。
- (6) 成分(A'')と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(7) 成分(B)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(A'')を任意の順序で重合器に添加する方法。

(8) 成分(B)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、成分(A'')、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

上記の微粒子状担体(C)に成分(A'')および成分(B)が担持された固体触媒成分は $\alpha$ -オレフィンが予備重合されていてもよい。

本発明では、共重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施できるが、好ましくは液相重合法が採用される。

液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、前記オレフィン重合用触媒(1)を用いたオレフィン系重合体の製造方法で使用される不活性化炭化水素媒体と同様のものを挙げることができ、共重合に用いる $\alpha$ -オレフィン、芳香族ビニル化合物自身を溶媒として用いることもできる。

これらの不活性化炭化水素媒体のうちで脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素が好ましい。また、重合に用いる $\alpha$ -オレフィン自身を溶媒として用いることも好ましい。

共重合を行うに際して、遷移金属アミド化合物(A'')は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルとなるような量で用いられる。

有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)は、(B-1)中のアルミニウム原子と、遷移金属アミド化合物(A'')中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-1)/M]が、通常10～5000、好ましくは2

0～2000となるような量で用いられる。イオン化イオン性化合物(B-2)は、(B-2)と、遷移金属アミド化合物(A'')中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-2)/M]が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。有機金属化合物(B-3)は、(B-3)と、遷移金属アミド化合物(A'')中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-3)/M]が、通常0.01～5000、好ましくは0.05～2000となるような量で用いられる。

また、重合温度は、通常-50～200℃、好ましくは0～170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧～50kg/cm<sup>2</sup>の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

得られる芳香族ビニル化合物・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体または $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。

本発明で得られる芳香族ビニル化合物・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、 $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位(U<sub>o1</sub>)と、芳香族ビニル化合物から誘導される構成単位(U<sub>v1</sub>)とのモル比[(U<sub>o1</sub>): (U<sub>v1</sub>)]は、99:1～1:99、好ましくは98:2～2:98であることが望ましい。また、本発明で得られる芳香族ビニル化合物・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度[ $\eta$ ]は、0.01dl/g以上であることが望まし

い。

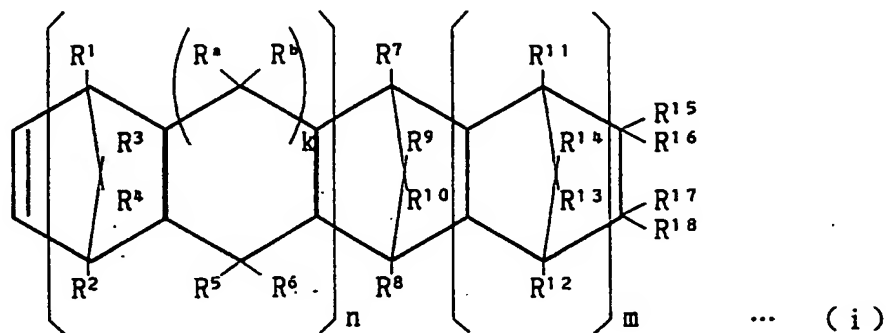
本発明で得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体は、エチレンから誘導される構成単位 ( $U_{E1}$ ) と、炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィン (ii) から誘導される構成単位 ( $U_{O1}$ ) とのモル比 [ $(U_{E1}) : (U_{O1})$ ] は、99.0 : 1.0 ~ 0.1 : 99.9、好ましくは98.0 : 2.0 ~ 0.1 : 99.9であることが望ましい。また、本発明で得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム系共重合体の135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 [ $\eta$ ] は、0.01 dl/g以上であることが望ましい。本発明で得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体として、特に好ましいのは [ $(U_{E1}) : (U_{O1})$ ] が50.0 : 50.0 ~ 0.1 : 99.9で、 [ $\eta$ ] が0.3 dl/g以上である。

本発明で得られる $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の組成は、少なくとも2種の $\alpha$ -オレフィンのうちの1種の $\alpha$ -オレフィン成分が通常1~99モル%、好ましくは2~98モル%であり、他の $\alpha$ -オレフィン成分は、通常1~99モル%、好ましくは2~98モル%の範囲である。また、本発明で得られる $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 [ $\eta$ ] は、0.01~10 dl/gであることが望ましい。

環状オレフィン系共重合体を製造する際には、遷移金属アミド化合物 ( $A''$ ) と、(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、(B-2) イオン化イオン性化合物および(B-3) 有機金属化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物 (B) とからなるオレフィン重合用触媒 (3) が好ましく用いられる。

オレフィン重合用触媒(3)を用いた環状オレフィン系共重合体の製造方法で用いられる直鎖状または分岐鎖状のオレフィンとしては、前記芳香族ビニル化合物・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法で用いられる $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。これらの直鎖状または分岐鎖状のオレフィンは、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

オレフィン重合用触媒(3)を用いた環状オレフィン系共重合体の製造方法で用いられる環状オレフィンとしては、下記一般式(i)または(ii)で表される環状オレフィンが挙げられる。



式中、 $n$ は0または1であり、 $m$ は0または正の整数であり、 $k$ は0または1である。なお $k$ が1の場合には、 $k$ を用いて表される環は6員環となり、 $k$ が0の場合にはこの環は5員環となる。

$R^1 \sim R^{18}$ ならびに $R^a$ および $R^b$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。

ここで、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

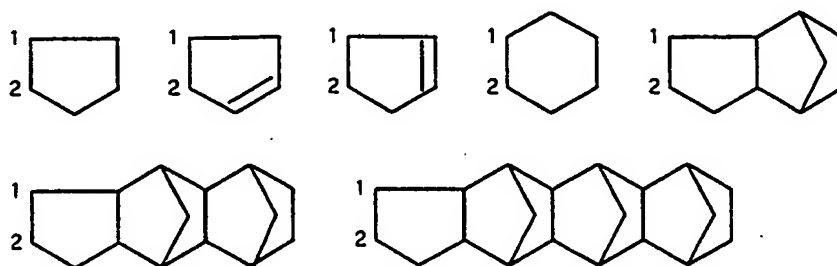
また炭化水素基としては、通常、炭素原子数1～20のアルキル

基、炭素原子数 1 ～ 20 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 3 ～ 15 のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などが挙げられる。これらアルキル基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としてはフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

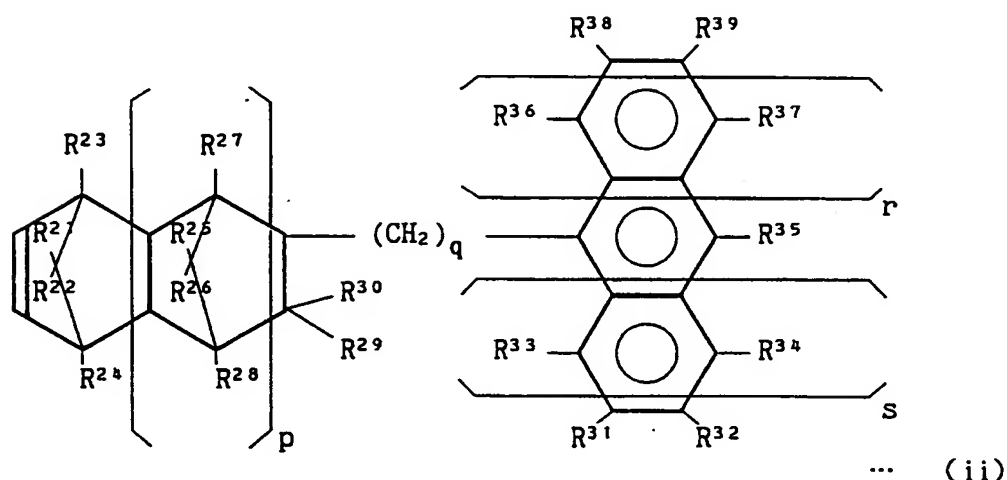
さらに上記一般式 (i) において、 $R^{15}$  と  $R^{16}$  とが、 $R^{17}$  と  $R^{18}$  とが、 $R^{15}$  と  $R^{17}$  とが、 $R^{16}$  と  $R^{18}$  とが、 $R^{15}$  と  $R^{18}$  とが、あるいは  $R^{16}$  と  $R^{17}$  とがそれぞれ結合して (互いに共同して)、単環または多環の基を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。ここで形成される単環または多環としては、具体的に以下のようなものが挙げられる。



なお上記例示において、1 または 2 の番号を付した炭素原子は、前記一般式 (i) においてそれぞれ  $R^{15}$  ( $R^{16}$ ) または  $R^{17}$  ( $R^{18}$ )

に結合している炭素原子を表す。

また、 $R^{15}$ と $R^{16}$ とで、または $R^{17}$ と $R^{18}$ とでアルキリデン基を形成していてもよい。このようなアルキリデン基は、通常は炭素原子数2～20のアルキリデン基であり、このようなアルキリデン基の具体的な例としては、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基が挙げられる。



式中、 $p$ および $q$ はそれぞれ独立に、0または正の整数であり、 $r$ および $s$ はそれぞれ独立に、0、1または2である。

また、 $R^{21} \sim R^{39}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。

ここでハロゲン原子は、上記一般式(i)中のハロゲン原子と同じである。

また炭化水素基としては、通常、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、



アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などが挙げられる。これらアルキル基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、

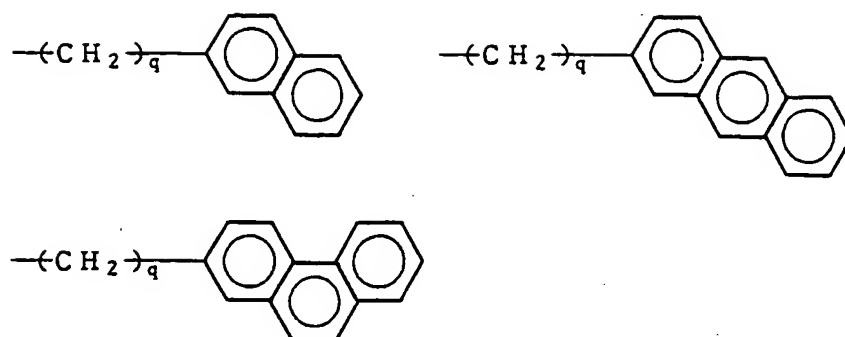
芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェニルエチル基などが挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。

ここで、 $R^{29}$ および $R^{30}$ が結合している炭素原子と、 $R^{33}$ が結合している炭素原子または $R^{31}$ が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち、上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 $R^{29}$ と $R^{33}$ とが、または、 $R^{30}$ と $R^{31}$ とが互いに共同して、メチレン基( $-\text{CH}_2-$ )、エチレン基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )またはプロピレン基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )の内のいずれかのアルキレン基を形成している。

さらに、 $r = s = 0$ のとき、 $R^{35}$ と $R^{32}$ または $R^{35}$ と $R^{30}$ とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。具体的には、 $r = s = 0$ のとき、 $R^{35}$ と $R^{32}$ とにより形成される以下のような芳香族環が挙げられる。

91



ここで、 $q$  は一般式 (ii) における  $q$  と同じである。

上記のような一般式 (i) または (ii) 表される環状オレフィンとしては、具体的には、

ビスクロ-2-ヘプテン誘導体（ビスクロヘプト-2-エン誘導体）、トリシクロ-3-デセン誘導体、トリシクロ-3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ-3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ-3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ-3-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ヘキサデセン誘導体、ヘキサシクロ-4-ヘプタデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-4-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、オクタシクロ-5-ドコセン誘導体、ノナシクロ-5-ペンタコセン誘導体、ノナシクロ-6-ヘキサコセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体などが挙げられる。

以下に上記のような一般式 (i) または (ii) で表される環状オ

レフィンのより具体的な例を示す。

ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン (=ノルボルネン)、

5-メチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、

5,6-ジメチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、

1-メチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、

5-エチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、

5-n-ブチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、

5-イソブチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、

7-メチルビシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エンなどのビシクロ [2.2.1]

ヘプト-2-エン誘導体；

トリシクロ [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] -3-デセン、

2-メチルトリシクロ [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] -3-デセン、

5-メチルトリシクロ [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] -3-デセンなどのトリシクロ [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] -3-デセン誘導体；

トリシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>] -3-ウンデセン、

10-メチルトリシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>] -3-ウンデセンなどのトリシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>] -3-ウンデセン誘導体；

テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-メチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-エチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-プロピルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-イソブチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-ヘキシルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

- 8-シクロヘキシルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
8-ステアリルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
5,10-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
2,10-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
8,9-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
8-エチル-9-メチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
11,12-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
2,7,9-トリメチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
2,7-ジメチル-9-エチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデ  
セン、  
9-イソブチル-2,7-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-  
ドデセン、  
9,11,12-トリメチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
9-エチル-11,12-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ド  
デセン、  
9-イソブチル-11,12-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-  
ドデセン、  
5,8,9,10-テトラメチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデ  
セン、  
8-エチリデンテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデ  
セン、  
8-エチリデン-9-エチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデ  
セン、

8-エチリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-  
ドデセン、

8-エチリデン-9-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデ  
セン、

8-n-プロピリデンテトラシクロシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデ  
セン、

8-n-プロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-  
ドデセン、

8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-  
ドデセン、

8-n-プロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-  
ドデセン、

8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ド  
デセン、

8-イソプロピリデンテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、

8-イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-  
ドデセン、

8-イソプロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-  
ドデセン、

8-イソプロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-  
ドデセン、

8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-  
ドデセン、

8-クロロテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、

- 8-ブロモテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、  
8-フルオロテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、  
8,9-ジクロロテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセンなどの  
テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン誘導体；  
ペンタシクロ [6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-ペンタデセン、  
1,3-ジメチルペンタシクロ [6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-ペンタデ  
セン、  
1,6-ジメチルペンタシクロ [6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-ペンタデ  
セン、  
14,15-ジメチルペンタシクロ [6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-ペンタ  
デセンなどのペンタシクロ [6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-ペンタデ  
セン誘導体；  
ペンタシクロ [7.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-ペンタデセン、  
メチル置換ペンタシクロ [7.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-ペンタデセ  
ンなどのペンタシクロ [7.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-ペンタデセン  
誘導体；  
ペンタシクロ [6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4,10-ペンタデカジエン  
などのペンタシクロペンタデカジエン化合物；  
ペンタシクロ [8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-ヘキサデセン、  
11-メチル-ペンタシクロ [8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-ヘキサデセ  
ン、  
11-エチル-ペンタシクロ [8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-ヘキサデセ  
ン、  
10,11-ジメチル-ペンタシクロ [8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-ヘキサ

デセンなどのペンタシクロ [8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-ヘキサデセン誘導体；

ペンタシクロ [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン、

1,3-ジメチルペンタシクロ [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン、

1,6-ジメチルペンタシクロ [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン、

15,16-ジメチルペンタシクロ [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセンなどのペンタシクロ [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン誘導体；

ヘキサシクロ [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン、

12-メチルヘキサシクロ [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン、

12-エチルヘキサシクロ [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン、

12-イソブチルヘキサシクロ [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン、

1,6,10-トリメチル-12-イソブチルヘキサシクロ [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセンなどのヘキサシクロ [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン誘導体；

ヘプタシクロ [8.7.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,17</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,16</sup>]-5-エイコセンなどのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体；

ヘプタシクロ [8.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,17</sup>.1<sup>12,15</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,16</sup>]-4-エイコセン、

97

ジメチル置換ヘプタシクロ [8.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,17</sup>.1<sup>12,15</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,16</sup>]-4-エイコセンなどのヘプタシクロ [8.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,17</sup>.1<sup>12,15</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,16</sup>]-4-エイコセン誘導体 ;

ヘプタシクロ [8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-ヘンエイコセン、

ヘプタシクロ [8.8.0.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-ヘンエイコセン、

15-メチル-ヘプタシクロ [8.8.0.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-ヘンエイコセン、

トリメチル置換ヘプタシクロ [8.8.0.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-ヘンエイコセンなどのヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体 ;

オクタシクロ [8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-ドコセン、

15-メチルオクタシクロ [8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-ドコセン、

15-エチルオクタシクロ [8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-ドコセンなどのオクタシクロ [8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-ドコセン誘導体 ;

ノナシクロ [10.9.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>13,20</sup>.1<sup>15,18</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,21</sup>.0<sup>14,19</sup>]-5-ペンタコセン、

トリメチル置換ノナシクロ [10.9.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>13,20</sup>.1<sup>15,18</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,21</sup>.0<sup>14,19</sup>]-5-ペンタコセンなどのノナシクロ [10.9.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>13,20</sup>.1<sup>15,18</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,21</sup>.0<sup>14,19</sup>]-5-ペンタコセン誘導体 ;



98

導体；

ノナシクロ [10.10.1.1<sup>5.8</sup>.1<sup>14.21</sup>.1<sup>16.19</sup>.0<sup>2.11</sup>.0<sup>4.9</sup>.0<sup>13.22</sup>.0<sup>15.20</sup>]-6-ヘキサコセンなどのノナシクロ [10.10.1.1<sup>5.8</sup>.1<sup>14.21</sup>.1<sup>16.19</sup>.0<sup>2.11</sup>.0<sup>4.9</sup>.0<sup>13.22</sup>.0<sup>15.20</sup>]-6-ヘキサコセン誘導体；

そしてさらには、

5-フェニル-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、  
5-メチル-5-フェニル- [2.2.1] ヘプト-2-エン、  
5-ベンジル-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、  
5-トリル-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、  
5-(エチルフェニル)-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、  
5-(イソプロピルフェニル)-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、  
5-(ビフェニル)-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、  
5-(β-ナフチル)-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、  
5-(α-ナフチル)-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、  
5-(アントラセニル)-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、  
5,6-ジフェニル-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、  
シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、  
1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、  
1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン、  
8-フェニル-テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3-ドデセン、  
8-メチル-8-フェニル-テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3-ドデセン、  
8-ベンジル-テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3-ドデセン、  
8-トリル-テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3-ドデセン、

8-(エチルフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、  
8-(イソプロピルフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-  
ドデセン、  
8,9-ジフェニル-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、  
8-(ビフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、  
8-(β-ナフチル)-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、  
8-(α-ナフチル)-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、  
8-(アントラセニル)-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、  
(シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物)にシクロペンタジ  
エンをさらに付加した化合物、  
11,12-ベンゾ-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-ペンタデ  
セン、  
11,12-ベンゾ-ペンタシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデ  
セン、  
11-フェニル-ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘ  
プタデセン、  
14,15-ベンゾ-ヘプタシクロ[8.7.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,17</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,16</sup>]-  
5-エイコセンなど。

本発明に係る環状オレフィン系共重合体の製造方法では、直鎖状  
または分岐状のオレフィンと環状オレフィンとを共重合させる際  
には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような  
方法が例示される。

(1) 成分(A<sup>''</sup>)と、(B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(B-2)  
イオン化イオン性化合物および(B-3)有機金属化合物から選ばれる

100

少なくとも1種の成分(B) (以下単に「成分(B)」という。)

とを任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分(A'')と成分(B)を予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

(3) 成分(A'')と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

直鎖状または分岐鎖状のオレフィンと、環状オレフィンとの共重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法が通常採用される。

液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、前記オレフィン重合用触媒(1)を用いたオレフィン系重合体の製造方法で使用される不活性炭化水素媒体と同様のものを挙げることができ、共重合に用いる直鎖状または分岐鎖状のオレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

これらの不活性炭化水素媒体のうちで脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素が好ましい。また、重合に用いる直鎖状または分岐鎖状のオレフィン自身を溶媒として用いることも好ましい。

オレフィン重合用触媒(3)を用いて直鎖状または分岐鎖状のオレフィンと、環状オレフィンとの共重合を行うに際して、遷移金属アミド化合物(A'')は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-8}$ ~ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$ モルとなるような量で用いられる。

有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)は、(B-1)中のアルミニウム原子と、遷移金属アミド化合物(A'')中の遷移金属原子(M)

(01)

とのモル比  $\{(B-1) / M\}$  が、通常  $10 \sim 5000$ 、好ましくは  $20 \sim 2000$  となるような量で用いられる。イオン化イオン性化合物(B-2)は、(B-2)と、遷移金属アミド化合物(A'')中の遷移金属原子(M)とのモル比  $\{(B-2) / M\}$  が、通常  $1 \sim 10$ 、好ましくは  $1 \sim 5$  となるような量で用いられる。有機金属化合物(B-3)は、(B-3)と、遷移金属アミド化合物(A'')中の遷移金属原子(M)とのモル比  $\{(B-3) / M\}$  が、通常  $0.01 \sim 5000$ 、好ましくは  $0.05 \sim 2000$  となるような量で用いられる。

また、重合温度は、通常  $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $0 \sim 170^{\circ}\text{C}$  の範囲である。重合圧力は、通常常圧  $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧  $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$  の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

得られる環状オレフィン系共重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。

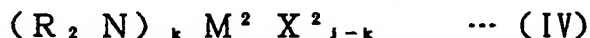
本発明で得られる環状オレフィン系共重合体は、直鎖状または分岐鎖状のオレフィンから誘導される構成単位( $U_{ca}$ )と、環状オレフィンから誘導される構成単位( $U_{cr}$ )とのモル比  $[(U_{ca}) : (U_{cr})]$  は、 $95 : 5 \sim 5 : 95$ 、好ましくは  $90 : 10 \sim 10 : 90$  であることが望ましい。また、本発明で得られる環状オレフィン系共重合体の極限粘度  $[\eta]$  は、 $0.01 \sim 10 \text{ dl/g}$  であることが望ましい。

本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法には、  
(A<sup>'''</sup>) 下記一般式 (IV) で表される遷移金属アミド化合物と、  
(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物と  
からなるオレフィン重合用触媒〔オレフィン重合用触媒 (4)〕の  
存在下にオレフィンを重合または共重合させるに際して、前記(B-1)  
有機アルミニウムオキシ化合物を脂肪族または脂環族炭化水素のス  
ラリーとして重合系に添加する態様がある。

以下、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する各成  
分について説明する。

(A<sup>'''</sup>) 遷移金属アミド化合物

本発明で用いられる(A<sup>'''</sup>) 遷移金属アミド化合物は、下記一般  
式 (IV) で表される遷移金属アミド化合物である。



式中、M<sup>2</sup> は、周期表第 3～6 族の遷移金属原子を示し、チタン、  
ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第 4 族の遷移金属原子であ  
ることが好ましい。

j は遷移金属原子 M<sup>2</sup> の価数を表す。

k は 1～j の整数を表す。

R は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素  
基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基または窒素、酸素、リン、  
硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する置換  
基を示す。

炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イ  
ソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、

ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、オクタデシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチルなどの炭素原子数が6～20のアリール基；これらのアリール基に前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基などが挙げられる。

ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

有機シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。

窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基としては、前記炭化水素基に、 $-COOCH_3$ 、 $-N(CH_3)C(O)CH_3$ 、 $-OC(O)CH_3$ 、 $-CN$ 、 $-N(C_2H_5)_2$ 、 $-N(CH_3)S(O_2)CH_3$ 、 $-P(C_6H_5)_2$ などが置換した基が挙げられる。

同一の窒素原子に結合するRで示される基は、互いに連結して脂肪族環などの環、好ましくはこれらの基に相当する部分が炭素原子数3～30の環含有構造を形成していてもよい。

kが2以上の場合、異なる窒素原子に結合するRで示される基は、互いに同一でも異なってもよく、また互いに連結して脂肪族

環、芳香族環などの環、好ましくはこれらの基に相当する部分が炭素原子数 3 ～ 30 の環含有構造を形成していてもよい。

$X^2$  は、前記一般式 (II) 中の  $X^2$  と同義であり、 $j - k$  が 2 以上の場合には、互いに同一でも異なってもよい。

これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 ～ 20 の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。

以下に、前記一般式 (IV) で表される遷移金属アミド化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

ビス (ジメチルアミド) チタニウムジクロリド、

ビス (ジエチルアミド) チタニウムジクロリド、

ビス (ジプロピルアミド) チタニウムジクロリド、

ジイソプロピルアミドチタニウムトリクロリド、

ビス (ジイソプロピルアミド) チタニウムジクロリド、

トリス (ジイソプロピルアミド) チタニウムクロリド、

テトラキス (ジイソプロピルアミド) チタニウム、

ジブチルアミドチタニウムトリクロリド、

ビス (ジブチルアミド) チタニウムジクロリド、

トリス (ジブチルアミド) チタニウムクロリド、

テトラキス (ジブチルアミド) チタニウム、

ビス (ジイソブチルアミド) チタニウムジクロリド、

ビス (ジヘキシルアミド) チタニウムジクロリド、

ジオクチルアミドチタニウムトリクロリド、

ビス (ジオクチルアミド) チタニウムジクロリド、

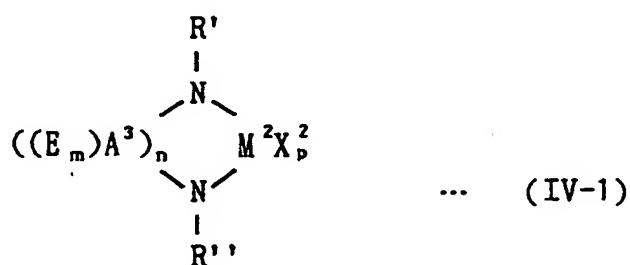
トリス (ジオクチルアミド) チタニウムクロリド、

テトラキス（ジオクチルアミド）チタニウム、  
 ビス（ジデシルアミド）チタニウムジクロリド、  
 ビス（ジオクタデシルアミド）チタニウムジクロリド、  
 ビス（ジェチルアミド）ビス〔ビス（トリメチルシリル）アミド〕  
 チタニウム、

ビス〔ビス（トリメチルシリル）アミド〕チタニウムジクロリド、  
 トリス〔ビス（トリメチルシリル）アミド〕チタニウムクロリド、  
 テトラキス〔ビス（トリメチルシリル）アミド〕チタニウムなど。

上記以外にも、前記一般式（IV）で表される遷移金属アミド化合物として、上記化合物中のチタンがジルコニウムまたはハフニウムに置き代わった化合物などが挙げられる。

前記一般式（IV）で表される遷移金属アミド化合物のうち、異なる窒素原子に結合する2個のRが互いに結合して2個の窒素原子を結合する結合基を形成している化合物としては、下記一般式（IV-1）で表される化合物を挙げることができる。



式中、 $\text{M}^2$  は、前記一般式（IV）中の $\text{M}^2$  と同義であり、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族の遷移金属原子であることが好ましく、特にチタンが好ましい。



R' および R'' は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式 (IV) 中の R と同義である。

m は、0 ～ 2 の整数である。

n は、1 ～ 5 の整数である。

A<sup>3</sup> は、周期表第 13 ～ 16 族の原子を示し、具体的には、ホウ素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、硫黄原子、ゲルマニウム原子、セレン原子、スズ原子などが挙げられ、炭素原子またはケイ素原子であることが好ましい。n が 2 以上の場合には、A<sup>3</sup> で示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよい。

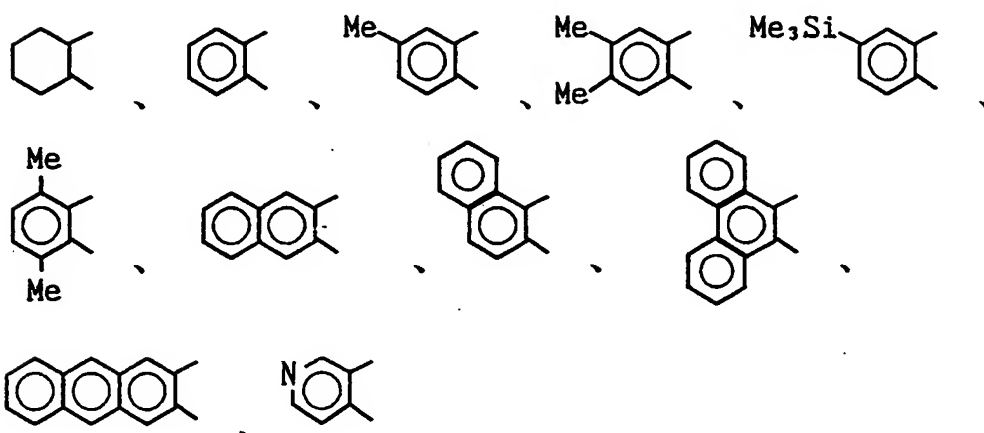
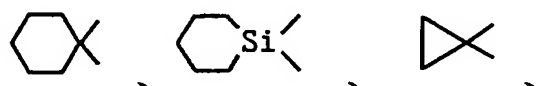
E は、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも 1 種の原子またはこれらの原子を含有する置換基である。E で示される基が複数存在する場合は、E で示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよく、また E で示される 2 個以上の基が互いに連結して環、好ましくはこれらの基に相当する部分が炭素原子数 3 ～ 30 の環含有構造を形成していてもよい。

((E<sub>m</sub>)A<sup>3</sup>)<sub>n</sub> で示される 2 個の窒素原子を結合する結合基として具体的には以下のような基などが挙げられる。

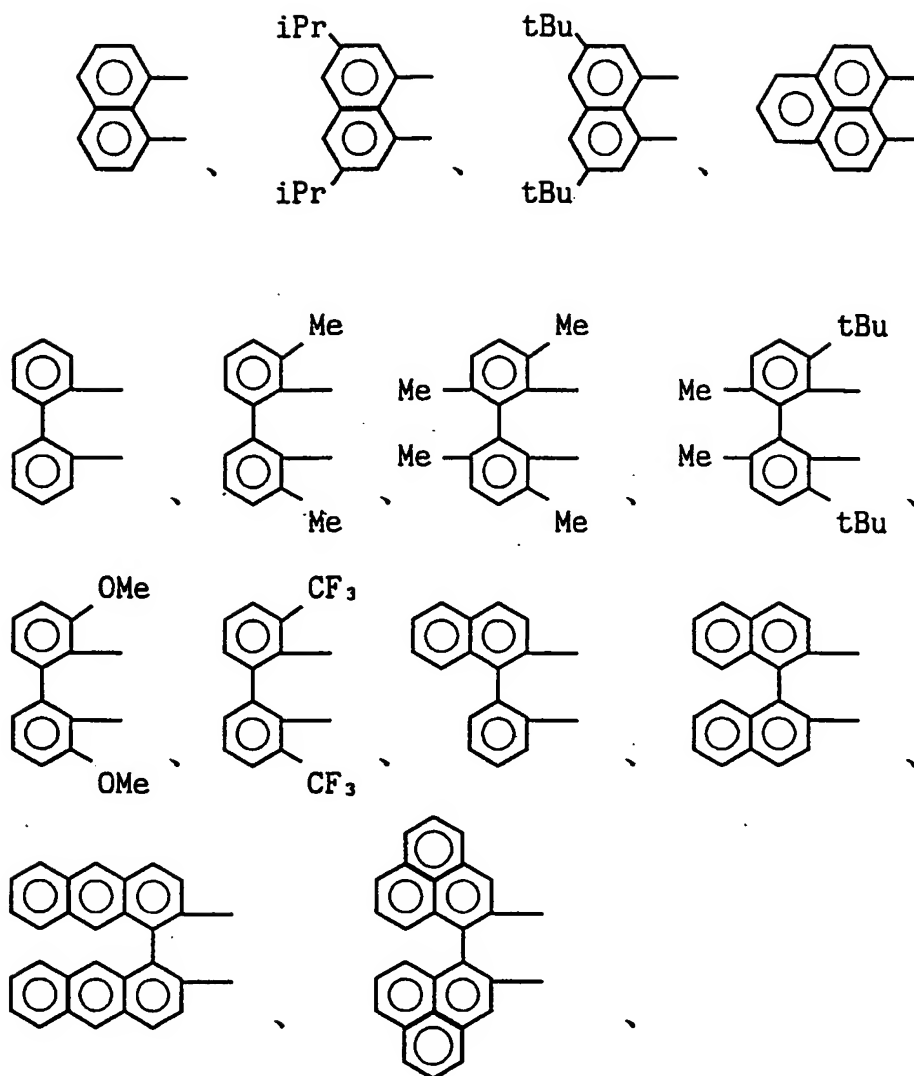
- CH<sub>2</sub>—、—C(Me)<sub>2</sub>—、—C(Ph)<sub>2</sub>—、—Si(Me)<sub>2</sub>—、
- Si(Ph)<sub>2</sub>—、—Si(Me)(Ph)—、—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—、
- CH<sub>2</sub>Si(Me)<sub>2</sub>—、—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—、
- CH<sub>2</sub>C(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—、—CH<sub>2</sub>C(Et)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—、
- CH<sub>2</sub>C(nPr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—、—CH<sub>2</sub>C(iPr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—、

107

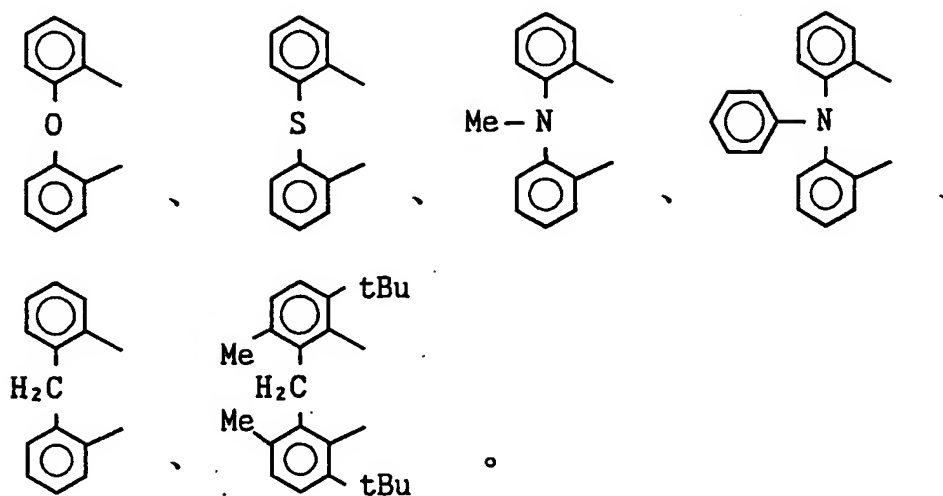
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{nBu})_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{iBu})_2\text{CH}_2-$ 、  
 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{sBu})_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{cPen})_2\text{CH}_2-$ 、  
 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{cHex})_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})_2\text{CH}_2-$ 、  
 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})(\text{Et})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})(\text{iPr})\text{CH}_2-$ 、  
 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})(\text{iBu})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})(\text{tBu})\text{CH}_2-$ 、  
 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})(\text{iPen})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})(\text{Ph})\text{CH}_2-$ 、  
 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{Et})(\text{iPr})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{Et})(\text{iBu})\text{CH}_2-$ 、  
 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{Et})(\text{iPen})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{iPr})(\text{iBu})\text{CH}_2-$ 、  
 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{iPr})(\text{iPen})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2-$ 、  
 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{Et})_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{n-Bu})_2\text{CH}_2-$ 、  
 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{Ph})_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})-$ 、  
 $-\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})-$ 、 $-\text{Si}(\text{Me})_2\text{O Si}(\text{Me})_2-$ 、  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2-$ 、



108



(109)



なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、iBuはイソブチル基を示し、sBuはsec-ブチル基を示し、t-Buはtert-ブチル基を示し、iPenはイソペンチル基を示し、cPenはシクロペンチル基を示し、cHexはシクロヘキシル基を示し、Phはフェニル基を示す。

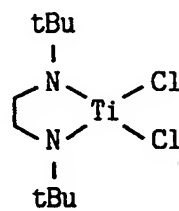
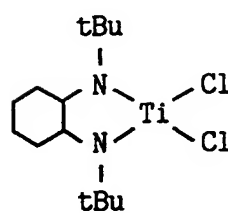
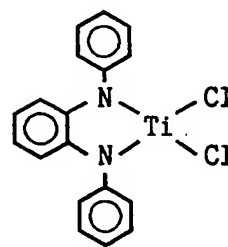
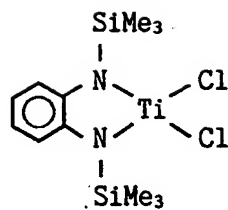
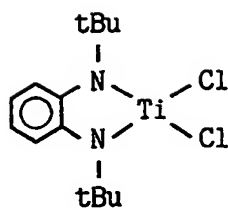
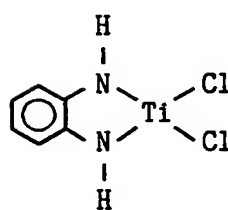
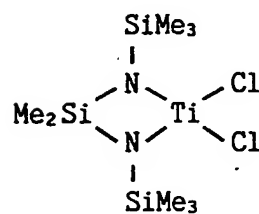
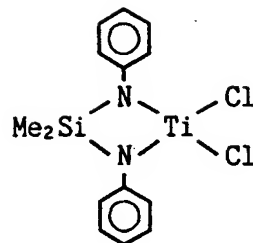
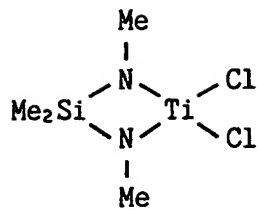
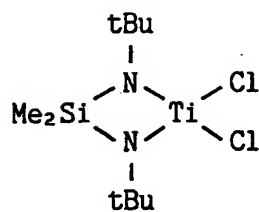
pは、0～4の整数である。

$X^2$  は、前記一般式(IV)の $X^2$ と同義である。なお、pが2以上の場合には、 $X^2$ で示される複数の基は、互いに同一でも異なっているてもよい。

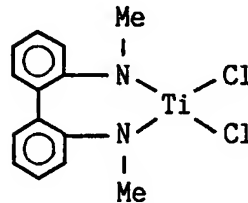
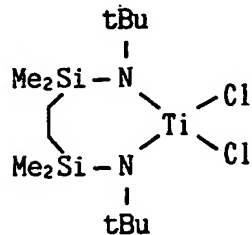
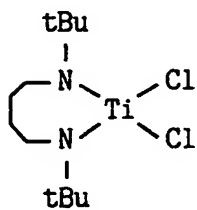
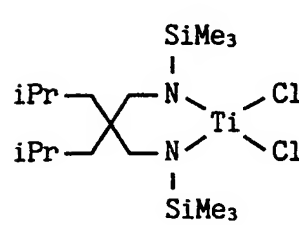
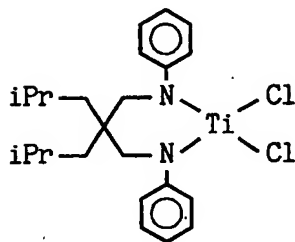
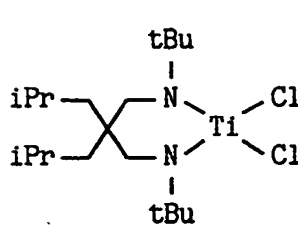
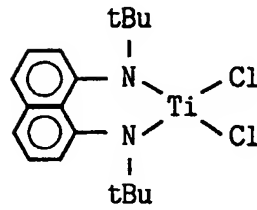
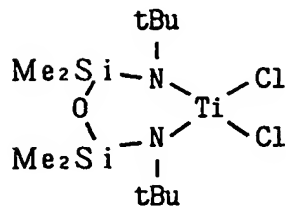
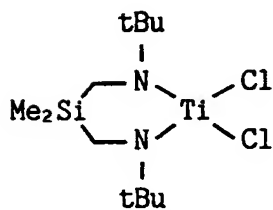
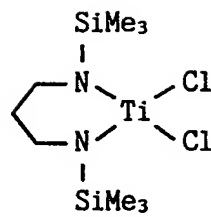
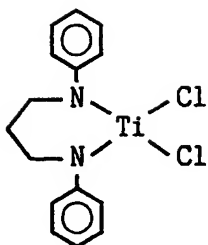
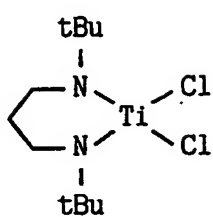
これらのうち、 $X^2$ はハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。

以下に、上記一般式(IV-1)で表される遷移金属アミド化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

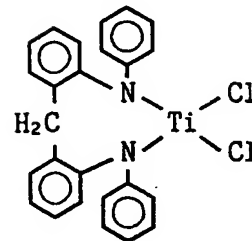
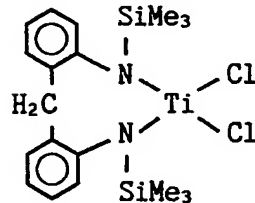
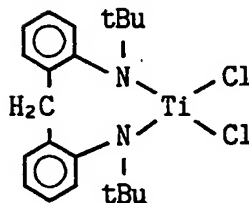
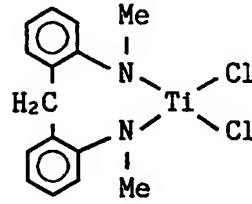
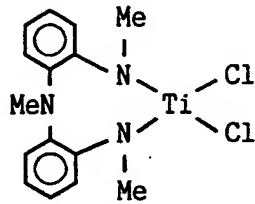
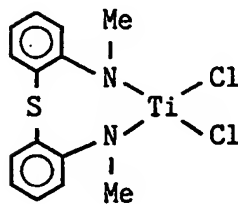
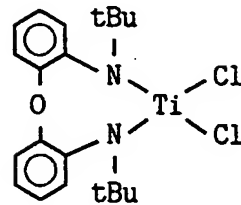
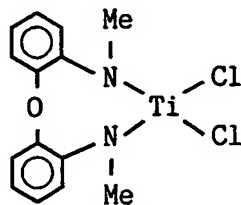
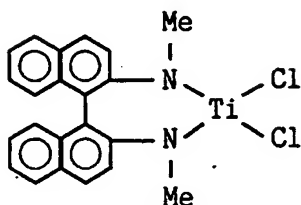
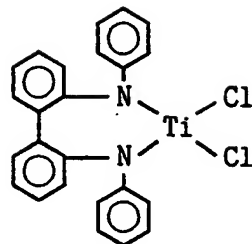
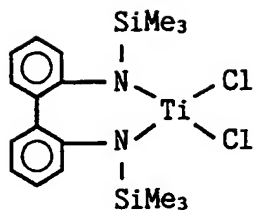
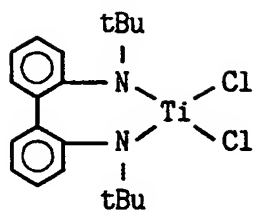
(10)



|||



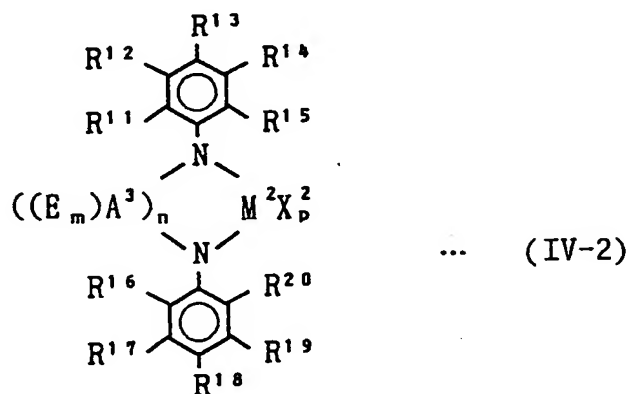
112



なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示す。

本発明では、上記のような化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた遷移金属アミド化合物を用いることもできる。

本発明では、前記一般式(IV-1)で表される遷移金属アミド化合物のうち、R'とR''が、アルキル基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基である、下記一般式(IV-2)で表される遷移金属アミド化合物を用いることが望ましい。



式中、M<sup>2</sup>は、前記一般式(IV)におけるM<sup>2</sup>と同義であり、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族の遷移金属原子であることが好ましく、特にチタンが好ましい。

R<sup>11</sup>～R<sup>20</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式(II)中のR<sup>11</sup>～R<sup>20</sup>と同義である。

mは、0～2の整数である。



$n$  は、1 ～ 5 の整数である。

$A^3$  は、前記一般式 (IV-1) 中の  $A^3$  と同義であり、炭素原子またはケイ素原子であることが好ましい。 $n$  が 2 以上の場合には、 $A^3$  で示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよい。

$E$  は、前記一般式 (IV-1) 中の  $E$  と同義であり、好ましくは炭素、水素、窒素およびケイ素から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含有する置換基である。 $E$  で示される基が複数存在する場合は、 $E$  で示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよく、また  $E$  で示される 2 個以上の基が互いに連結して環、好ましくはこれらの基に相当する部分が炭素原子数 3 ～ 30 の環含有構造を形成してもよい。

$((E_m)A^3)$  で示される 2 個の窒素原子を結合する結合基として具体的には前記と同様一般式 (IV) で例示したものと同様の基などが挙げられる。

$p$  は、0 ～ 4 の整数である。

$X^2$  は、前記一般式 (IV) 中の  $X^2$  と同義であり、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 ～ 20 の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。

$p$  が 2 以上の場合には  $X^2$  で示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよい。

以下に、上記一般式 (IV-2) で表される遷移金属アミド化合物の具体的な例としては、前記一般式 (II) または (III) で表される化合物として例示したものと同様の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらの遷移金属アミド化合物の中で、 $M^2$  がチタンであり、2個の窒素原子を結合する基の  $A^3$  が炭素またはケイ素であり、 $n$  が2または3である遷移金属アミド化合物が好ましい。

これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また炭化水素あるいはハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。本発明では、遷移金属アミド化合物 ( $A'''$ ) は炭化水素、特に後述する脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素 (b) に希釈して用いることが好ましい。

#### (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明では、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1) を後述するように脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素 (b) のスラリーとして用いる。

本発明で用いられる脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素 (b) として具体的には、オクタン、デカン、2,2-ジメチルプロパン、2-メチルブタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、2,2,3-トリメチルブタン、 $n$ -ペンタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2,2-ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、 $n$ -ヘキサン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、 $n$ -ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、ジメチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素が挙げられる。これらは混合して用いてもよい。

本発明で用いられる脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素 (b) は、好ましくは沸点が  $100^\circ\text{C}$  以下であり、さらに好ましくは  $90^\circ\text{C}$  以下、特に好ましくは  $75^\circ\text{C}$  以下である。

116

有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)のスラリーは、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)を脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素(b)中に分散させることにより適宜調製されるが、具体的に以下のようにして調製される。

(1) 有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)のトルエン溶液からトルエンを留去し、得られた粉末状有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)を機械的に粉碎して脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素(b)に懸濁させる方法、

(2) 有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)のトルエン溶液からトルエンを留去し、得られた粉末状有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)に脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素(b)を添加した後、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)を機械的に粉碎させる方法、

(3) 有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)のトルエン溶液を、脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素(b)と接触させて有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)を析出させた後、媒体交換をする方法。

この際用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)のトルエン溶液は、通常、濃度がアルミニウム原子に換算して0.1~10モル/リットル、好ましくは0.5~7モル/リットル、さらに好ましくは0.5~5モル/リットルである。

またスラリーを調製するに際して、脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素(b)は、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)のトルエン溶液に対して、容量比で、0.3~10、好ましくは0.5~5の量で用いられる。

なお上記説明においては、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)

117

のトルエン溶液を用いて有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)の脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素スラリーを調製する場合について説明したが、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)のトルエン溶液の代わりに有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)のベンゼン溶液などを用いることもできる。

本発明では、このように調製されたスラリー中において固体状の有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)は、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、さらに $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。

なお本発明において、比表面積は、たとえば GUANTACHROME 社製 MONOSORB-MS-12 を用いて、一般的な BET 法により測定することができる。比表面積を測定するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)は、減圧下で乾燥し、窒素雰囲気下で採取し、測定操作を行なうことが望ましい。

このように有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)を脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素(b)のスラリーとして重合器に供給すると、高い重合活性でオレフィンの重合または共重合を行なうことができる。

本発明で用いられるオレフィン重合用触媒(4)は、上記のような遷移金属アミド化合物(A<sup>m</sup>)と有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)とから形成されるが、これらとともに必要に応じて前記のような有機金属化合物(B-3)を含有していてもよい。本発明では、有機金属化合物(B-3)は、炭化水素に希釈して用いてもよく、特に上述のような脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素(b)に希釈して用

118

いることが好ましい。

本発明に係るオレフィンの重合方法に使用されるオレフィン重合用触媒(4)は、上記のような成分(A<sup>'''</sup>)と、成分(B-1)と、必要に応じて成分(B-3)とからなる。図4に、オレフィン重合用触媒(4)を用いたオレフィンの重合工程の一例を示す。

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1) 成分(A<sup>'''</sup>)と、成分(B-1)の脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素のスラリー〔以下「成分(B-1)のスラリー」という。〕とを任意の順序で重合器に添加する方法。
- (2) 成分(A<sup>'''</sup>)、成分(B-1)のスラリーおよび成分(B-3)とを任意の順序で重合器に添加する方法。
- (3) 成分(A<sup>'''</sup>)と成分(B-1)のスラリーを予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。
- (4) 成分(A<sup>'''</sup>)と成分(B-1)のスラリーを予め接触させた触媒成分、および成分(B-3)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (5) 成分(A<sup>'''</sup>)、成分(B-1)のスラリーおよび成分(B-3)とを予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。
- (6) 成分(A<sup>'''</sup>)、成分(B-1)のスラリーおよび成分(B-3)とを予め接触させた触媒成分、および成分(B-3)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B-3)は、同一でも異なってもよい。

本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施でき、好ましくは液相重合法が採

119

用される。

液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、前記オレフィン重合用触媒(1)を用いたオレフィン系重合体の製造方法で使用される不活性化炭化水素媒体と同様のものを挙げることができ、重合に用いるオレフィン自身を溶媒として用いることもできる。これらの不活性化炭化水素媒体のうちで脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素が好ましい。また、重合に用いる $\alpha$ -オレフィン、脂環族ビニル化合物、環状オレフィン自身を溶媒として用いることも好ましい。

液相重合における反応系内の成分(A''')の濃度は、重合容積1リットル当り、通常 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルとなるような量で用いられる。

成分(B-1)は、成分(B-1)中のアルミニウム原子と、成分(A''')中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-1)/M]が、通常10～5000、好ましくは20～2000となるような量で用いられる。

必要に応じて用いられる成分(B-3)は、成分(B-3)と、成分(A''')中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-3)/M]が、通常0.01～5000、好ましくは0.05～2000となるような量で用いられる。

また、重合温度は、通常 $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 170^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常常圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも

,20

可能である。

得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。

このようなオレフィン重合用触媒（４）により重合することができるオレフィンとしては、前記オレフィン重合用触媒（２）で重合することができるオレフィンとして例示した、炭素原子数が２～２０の $\alpha$ -オレフィン、芳香族ビニル化合物、脂環族ビニル化合物、環状オレフィン、炭素原子数が４～２０の鎖状ポリエン、環状ポリエンと同様のものなどが挙げられる。

これらのオレフィンは、単独であるいは２種以上組み合わせて用いることができる。

#### 発明の効果

オレフィン重合用触媒（１）を用いると、優れた重合活性でオレフィン系重合体を製造することができる。

オレフィン重合用触媒（２）を用いると、優れた重合活性で、分子量分布が狭いオレフィン系重合体を製造することができる。また２種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布の狭いオレフィン共重合体を得ることができる。

オレフィン重合用触媒（３）を用いると、優れた重合活性で芳香族ビニル化合物・ $\alpha$ -オレフィン共重合、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、 $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体または環状オレフィン系共重合体を製造することができる。

/2/

有機アルミニウムオキシ化合物を脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素のスラリーとして重合系に添加する本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法によれば、有機アルミニウムオキシ化合物を芳香族炭化水素の溶液として重合系に添加する方法に比べて、より高い重合活性でオレフィン系重合体を製造することができる。また、重合体に臭気が残存するという問題が発生したり、作業環境衛生の問題が発生することがない。

### 実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

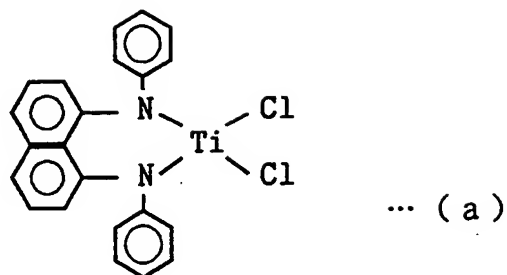
#### 合成例 1

<1,8-ビス(フェニルアミド)ナフタレンチタニウムジクロリドの合成>

十分に窒素置換した100mlのガラス製シュレンクに1,8-ビス(フェニルアミド)ナフタレンを0.4320g(1.392ミリモル)採り、キシレン10mlに溶解させた。さらに四塩化チタンを加え、160℃にて9時間加熱した。ガラスフィルターにて反応溶液中の不純物を除いた。濾液より溶液を留去し、結晶性の紫色固体0.6gを得た。トルエン-ヘキサン混合溶液より再結晶を行うことにより精製し目的物を得た。得られた目的物は、NMR分析により下記式(a)で表される目的物であることを確認した。



/22



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 6.10 (d, 2H), 7.54 (t, 2H), 7.58 (d, 4H), 7.65 (t, 2H), 7.70 (d, 2H), 7.71 (t, 4H)

#### 実施例 1

##### (触媒溶液の調製)

十分に窒素置換したガラス製シュレンクに1,8-ビス(フェニルアミド)ナフタレンチタニウムジクロリドを2.14mg加え、そこへメチルアルミノキサンのトルエン溶液(Al:1.60モル/リットル)0.78mlを添加することにより触媒溶液を得た。

##### (重合)

十分に窒素置換した内容積300mlのガラス製フラスコに1-ヘキセン30mlを装入し、系内の温度を60℃に昇温した。引き続き、メチルアルミノキサン1.25ミリモルおよび上記で調製した触媒溶液0.78ml(Tiとして0.005ミリモル)を装入することにより重合を開始した。その後、系内の温度を60℃に保ち、6分間重合を行った。少量のイソブチルアルコールを系内に添加することにより重合を停止した。得られたポリマー溶液を減圧乾燥することにより未反応の1-ヘキセンを除き、さらに80℃で減圧下に

123

一晚乾燥した。その結果、1-ヘキセン重合体を4.9 g得た（重合活性：9.8 kg/mmole Ti · hr）。

## 実施例 2

### （重合）

十分に窒素置換した内容積300 mlのガラス製フラスコに1-ヘキセン30 mlを装入し、系内の温度を60℃に昇温した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム0.02ミリモルおよび1,8-ビス（フェニルアミド）ナフタレンチタニウムジクロリドのトルエン溶液1.0 ml（Tiとして0.005ミリモル）を加え、さらにトリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンラフルオロフェニル）ボレート0.01ミリモルを装入することにより重合を開始した。その後、系内の温度を60℃に保ち、6分間重合を行った。少量のイソブチルアルコールを系内に添加することにより重合を停止した。得られたポリマー溶液を減圧乾燥することにより未反応の1-ヘキセンを除き、さらに80℃で減圧下に一晚乾燥した。その結果、1-ヘキセン重合体を9.1 g得た（重合活性：18.2 kg/mmole Ti · hr）。

## 合成例 2

〈ビス（フェニルアミドメチル）ジメチルシリレンチタニウムジクロリドの合成〉

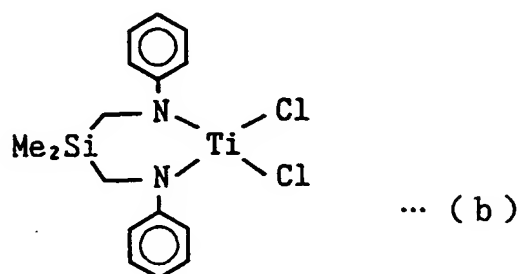
十分に窒素置換した300 mlのガラス製フラスコ内で、アニリンのリチウム塩8.5886 g（0.0867ミリモル）を100 mlのテトラヒドロフランに溶解させ、さらにビス（クロロメチル）ジメチルシランを6.3 ml（0.0431ミリモル）およびN,N,

124

N',N'-テトラメチルエチレンジアミン 13.4 ml (0.0888 ミリモル)を加えた。この溶液をテトラヒドロフランの還流条件下に6時間反応させた。反応後、水 50 ml を加え、分液漏斗にて有機相を集めた。抽出液に塩酸 14 ml を加えて析出する塩酸塩をエーテルにて洗浄し、乾燥した後、塩化メチレンにて抽出した。抽出液に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた後、分液漏斗にて有機相を集めた。この有機相をシリカゲルカラムにて精製することにより、化合物 (b') 0.76 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0.22 (s), 2.55 (s), 6.61 (d), 6.68 (t), 7.13 (t)

充分に窒素置換した内溶液 100 ml のガラス製シュレンクに、前記化合物 (b') 0.4148 g (1.534 ミリモル) およびエーテル 10 ml を加え、 $-78^\circ\text{C}$  に冷却した後、ブチルリチウムのヘキサン溶液 1.92 (3.072 ミリモル) を滴下した。攪拌しつつ室温にまで昇温した後、 $-78^\circ\text{C}$  に冷却し四塩化チタン 0.17 ml (1.550 ミリモル) を加えた。攪拌しつつ室温にまで昇温した後、エーテル抽出を行ない、抽出液から減圧下で溶媒を留去することにより下記式 (b) で表される目的物 0.51 g を得た。



125

### 実施例 3

#### (触媒溶液の調製)

十分に窒素置換したガラス製シュレンクにビス(フェニルアミドメチル)ジメチルシリレンチタニウムジクロリドを1.94 mg 加え、そこへメチルアルミノキサンのトルエン溶液(A1:1.60 モル/リットル)0.78 ml を添加することにより触媒溶液を得た。

#### (重合)

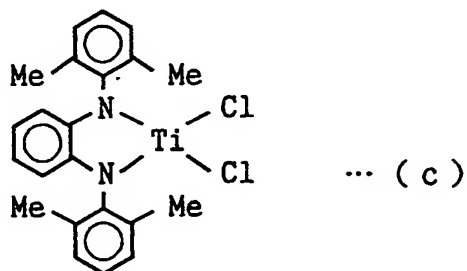
十分に窒素置換した内容積300 ml のガラス製フラスコに1-ヘキセン30 ml を装入し、系内の温度を60℃に昇温した。引き続き、メチルアルミノキサン1.25ミリモルおよび上記で調製した触媒溶液0.78 ml (Tiとして0.005ミリモル)を装入することにより重合を開始した。その後、系内の温度を60℃に保ち、6分間重合を行った。少量のイソブチルアルコールを系内に添加することにより重合を停止した。得られたポリマー溶液を減圧乾燥することにより未反応の1-ヘキセンを除き、さらに80℃で減圧下一晩乾燥した。その結果、1-ヘキセン重合体を0.8 g 得た(重合活性:1.6 kg/mm ol Ti · hr)。

### 実施例 4

十分に窒素置換した内容積500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン250 ml を装入し、これにエチレンを100リットル/時間で流通させ、25℃で10分間放置した。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1.25ミリモル、引き続き、下記式(c)で示されるチタンアミド化合物(A-1)を0.00

126

5ミリモル加え重合を開始した。エチレンガスを100リットル／時間の量で連続的に供給し、常圧下、25℃で1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、ポリマー1.9gが得られた。



#### 実施例 5

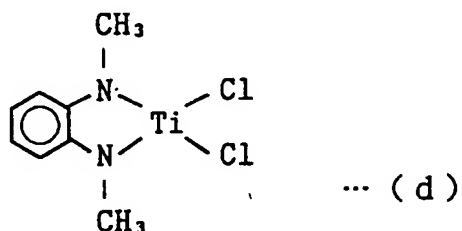
十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレープにトルエン250mlを装入し、これにエチレンを100リットル／時間で流通させ、25℃で10分間放置した。その後、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル、前記式(c)で示されるチタンアミド化合物(A-1)を0.005ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート0.006ミリモル、この順序で加え重合を開始した。エチレンガスを100リットル／時間の量で連続的に供給し、常圧下、25℃で1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、ポリマー1.

127

7 g が得られた。

### 比較例 1

実施例 4 の重合において、チタンアミド化合物(A-1) に代えて、下記式 (d) で示されるチタンアミド化合物(A-2) を用いたこと以外は実施例 4 と同様にしてエチレンを重合した。その結果、ポリマー 0.2 g が得られた。



### 実施例 6

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250 ml を装入し、これにエチレンとプロピレンの混合ガス（それぞれ 70 リットル／時間、30 リットル／時間）を流通させ、25℃で10分間放置した。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1.25ミリモル、引き続き、前記一般式 (c) で示されるチタンアミド化合物(A-1) を0.005ミリモル加え重合を開始した。エチレンとプロピレンの混合ガスを連続的に供給し、常圧下、25℃で1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、エチレン含量が84モル%のポリマー 2.3 g が得られた。

128

### 実施例 7

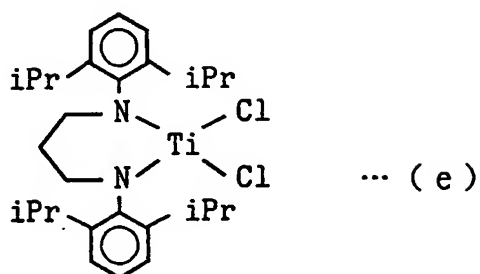
十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエンを 250 ml、次いで1-オクテンを 5 ml 装入し、これにエチレンを 100 リットル/時間の量で流通させ、25℃で10分間放置した。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1.25 ミリモル、引き続き、前記一般式(c)で示されるチタンアミド化合物(A-1)を0.005 ミリモル加え重合を開始した。エチレンガスを100 リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、25℃で1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、エチレン含量が95モル%のポリマー2.1gが得られた。

### 実施例 8

十分に窒素置換した内容積 100 ml のガラス製オートクレーブにヘプタン 20 ml、次いでスチレンを 20 ml 装入し、液相および気相をエチレンで飽和させた。これに、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1 ミリモル、引き続き、下記式(e)で示されるチタンアミド化合物(A-3)を2 マイクロモル加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で1時間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、ポリマーを析出させた。得られたポリマーを、室温下クロロホルムで抽出し、次いで、クロロホルム可溶部を、室温下アセトンで抽出した。その結果、アセトン不

129

溶部として、スチレン含量が7モル%のエチレン・スチレン共重合体0.93gが得られた。



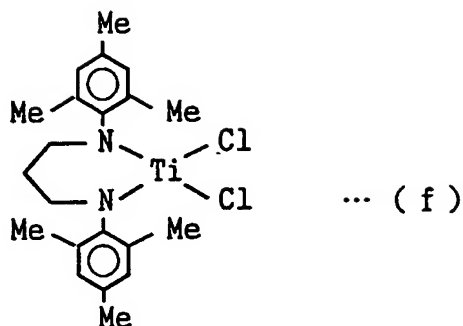
#### 実施例 9

実施例 8 の重合において、ヘプタンの量を 20 ml から 30 ml に、スチレンの量を 20 ml から 10 ml に変更したこと以外は実施例 8 と同様にしてエチレンとスチレンとの共重合を行った。生成ポリマーの抽出も実施例 8 と同様にして行った。その結果、スチレン含量が 5 モル%のエチレン・スチレン共重合体 1.27 g が得られた。

#### 実施例 10

実施例 8 の重合において、チタンアミド化合物(A-3)に代えて下記式(f)で示されるチタンアミド化合物(A-4)を2マイクロモル用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてエチレンとスチレンとの共重合を行った。生成ポリマーの抽出も実施例 1 と同様にして行った。その結果、スチレン含量が 8 モル%のエチレン・スチレン共重合体 1.18 g が得られた。





### 実施例 1 1

十分に窒素置換した内容積 200 ml のガラス製オートクレープにヘプタン 60 ml、次いで 1-ヘキセンを 40 ml 装入し、エチレンを 10 リットル／時間の量で流通させ、25℃で 20 分間保持させた。これに、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 1 ミリモル、引き続き、前記式 (e) で示されるチタンアミド化合物 (A-3) を 2 マイクロモル加え重合を開始した。エチレンガスを 10 リットル／時間の量で連続的に供給し、常圧下、25℃で 2 分間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で 12 時間減圧下に乾燥させた。その結果、 $[\eta]$  が 0.58 dl/g、エチレン含量が 12 モル% のポリマー 3.3 g が得られた。

### 実施例 1 2

十分に窒素置換した内容積 200 ml のガラス製オートクレープにヘプタン 60 ml、次いで 1-ヘキセンを 40 ml 装入し、エチレンを 10 リットル／時間の量で流通させ、25℃で 20 分間保持させた。これに、トリイソブチルアルミニウムを 0.5 ミリモル、前

記式 (e) で示されるチタンアミド化合物(A-3) を2マイクロモル、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート を3マイクロモル、この順序で加え重合を開始した。エチレンガスを10リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、25℃で2分間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、 $[\eta]$  が1.48 dl/g、エチレン含量が10モル%のポリマー3.5 g が得られた。

#### 実施例 1 3

実施例 1 1 の重合において、1-ヘキセンに代えて、1-オクテン 40 ml を用いたこと以外は実施例 1 1 と同様にしてエチレンと1-オクテンとの共重合を行った。その結果、 $[\eta]$  が0.48 dl/g、エチレン含量が14モル%のポリマー2.8 g が得られた。

#### 実施例 1 4

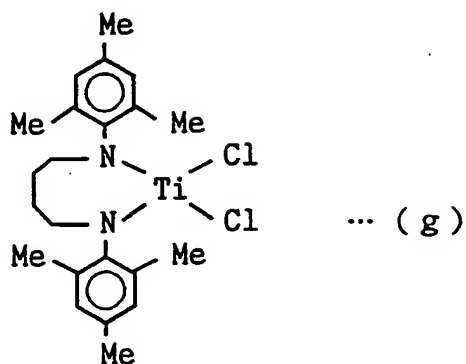
実施例 1 2 の重合において、1-ヘキセンに代えて、1-オクテン 40 ml を用いたこと以外は実施例 1 2 と同様にしてエチレンと1-オクテンとの共重合を行った。その結果、 $[\eta]$  が1.29 dl/g、エチレン含量が11モル%のポリマー3.1 g が得られた。

#### 実施例 1 5

実施例 1 1 の重合において、チタンアミド化合物(A-3) に代えて下記式 (g) で示されるチタンアミド化合物(A-5) を2マイクロモル用い、重合時間を5分間にしたこと以外は実施例 1 1 と同様にしてエチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。その結果、 $[\eta]$  が

/32

0.37 dl/g、エチレン含量が10モル%のポリマー2.9gが得られた。



#### 実施例 1 6

実施例 1 2 の重合において、チタンアミド化合物(A-3) に代えて前記式 (g) で示されるチタンアミド化合物(A-5) を2マイクロモル用い、重合時間を5分間にしたこと以外は実施例 1 2 と同様にしてエチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。その結果、 $[\eta]$  が1.24 dl/g、エチレン含量が10モル%のポリマー3.1gが得られた。

#### 実施例 1 7

実施例 1 1 の重合において、チタンアミド化合物(A-3) に代えて前記式 (f) で示されるチタン化合物(A-4) を2マイクロモル用いたこと以外は実施例 1 1 と同様にしてエチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。その結果、 $[\eta]$  が0.51 dl/g、エチレン含量が10モル%のポリマー3.1gが得られた。

#### 実施例 1 8

実施例 1 2 の重合において、チタンアミド化合物(A-3) に代えて

前記式 (f) で示されるチタンアミド化合物 (A-4) を 2 マイクロモル用いたこと以外は実施例 12 と同様にしてエチレンと 1-ヘキセンとの共重合を行った。その結果、 $[\eta]$  が  $1.39 \text{ dl/g}$ 、エチレン含量が 9 モル % のポリマー 3.8 g が得られた。

#### 実施例 19

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン 800 ml、次いで 1-ヘキセンを 200 ml 装入し、系内を  $40^\circ\text{C}$  に昇温した。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 1 ミリモルおよび前記式 (e) で示されるチタンアミド化合物 (A-3) を 0.2 マイクロモルをエチレンで圧入することにより重合を開始した。連続的にエチレンを供給しながら全圧  $8 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$ 、 $50^\circ\text{C}$  で 30 分間重合を行った後、少量のメタノールを圧入により添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、 $130^\circ\text{C}$  で 12 時間減圧下に乾燥させた。その結果、 $[\eta]$  が  $1.82 \text{ dl/g}$ 、エチレン含量が 84 モル % のポリマー 16.8 g が得られた。

#### 実施例 20

十分に窒素置換した内容積 200 ml のガラス製オートクレーブにヘプタン 60 ml、次いで 1-ヘキセンを 40 ml 装入し、プロピレンを 10 リットル/時間の量で流通させ、 $25^\circ\text{C}$  で 20 分間保持させた。これに、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 1 ミリモル、引き続き、前記式 (e) で示されるチタンアミド化合物 (A-3) を 2 マイクロモル加え重合を開始した。プロピレンガスを 10 リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、 $25^\circ\text{C}$  で 2 分

134

間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、 $[\eta]$ が0.39 dl/g、プロピレン含量が9モル%のポリマー1.9 gが得られた。

#### 実施例 2 1

十分に窒素置換した内容積200 mlのガラス製オートクレーブにヘプタン60 ml、次いで1-ヘキセンを40 ml装入し、プロピレンを10リットル/時間の量で流通させ、25℃で20分間保持させておいた。これに、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル、前記式(e)で示されるチタンアミド化合物(A-3)を2マイクロモル、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレートを3マイクロモル、この順序で加え重合を開始した。プロピレンガスを10リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、25℃で2分間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、 $[\eta]$ が1.16 dl/g、プロピレン含量が8モル%のポリマー2.3 gが得られた。

#### 実施例 2 2

実施例 2 0 の重合において、チタンアミド化合物(A-3)に代えて前記式(g)で示されるチタンアミド化合物(A-5)を2マイクロモル用い、重合時間を5分間にしたこと以外は実施例 2 0 と同様にしてプロピレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。その結果、 $[\eta]$

135

が 0.31 dl/g、プロピレン含量が 8 モル % のポリマー 1.7 g が得られた。

### 実施例 2 3

実施例 2 1 の重合において、チタンアミド化合物 (A-3) に代えて前記式 (g) で示されるチタンアミド化合物 (A-5) を 2 マイクロモル用い、重合時間を 5 分間にしたこと以外は実施例 2 1 と同様にしてプロピレンと 1-ヘキセンとの共重合を行った。その結果、 $[\eta]$  が 0.98 dl/g、プロピレン含量が 8 モル % のポリマー 1.8 g が得られた。

### 実施例 2 4

実施例 2 0 の重合において、1-ヘキセンに代えて 1-オクテンを 40 ml、チタンアミド化合物 (A-3) に代えて前記式 (f) で示されるチタンアミド化合物 (A-4) を 2 マイクロモル用いたこと以外は実施例 2 0 と同様にしてプロピレンと 1-オクテンとの共重合を行った。その結果、 $[\eta]$  が 0.36 dl/g、プロピレン含量が 10 モル % のポリマー 1.9 g が得られた。

### 実施例 2 5

実施例 2 1 の重合において、1-ヘキセンに代えて 1-オクテンを 40 ml、チタンアミド化合物 (A-3) に代えて前記式 (f) で示されるチタンアミド化合物 (A-4) を 2 マイクロモル用いたこと以外は実施例 2 1 と同様にしてプロピレンと 1-オクテンとの共重合を行った。その結果、 $[\eta]$  が 1.07 dl/g、プロピレン含量が 10 モル % のポリマー 2.7 g が得られた。

### 実施例 2 6

136

実施例 20 の重合において、プロピレンガスに代えて1-ブテンガスを10リットル／時間の量で用い、チタンアミド化合物(A-3)に代えて前記式(f)で示されるチタンアミド化合物(A-4)を2マイクロモル用いたこと以外は実施例20と同様にして1-ブテンと1-ヘキセンとの共重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が0.28 dl/g、1-ブテン含量が14モル%のポリマー1.7gが得られた。

#### 実施例 27

十分に窒素置換した内容積100mlのガラス製オートクレーブに0.43g/ml濃度のノルボルネンのシクロヘキサン溶液を20ml装入し、液相および気相をエチレンで飽和させた。これに、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1ミリモル、引き続き、前記式(e)で示されるチタンアミド化合物(A-3)を2マイクロモル加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で1時間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、ノルボルネン含量が47モル%のポリマー1.5gが得られた。

#### 比較例 2

実施例27の重合において、チタンアミド化合物(A-3)に代えてビス(n-オクチル)アミドチタニウムトリクロリドを2マイクロモル用いたこと以外は実施例27と同様にしてエチレンとノルボルネンとの共重合を行った。その結果、ノルボルネン含量が36モル%のポリマー0.16gが得られた。

#### 実施例 28

137

十分に窒素置換した内容積 100 ml のガラス製オートクレーブにシクロヘキサン 10 ml、次いでテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン（以下「TCD」と略記する。）を 10.5 g 装入し、液相および気相をエチレンで飽和させた。これに、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 1 ミリモル、引き続き、前記式（e）で示されるチタンアミド化合物（A-3）を 2 マイクロモル加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で 1 時間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で 12 時間減圧下に乾燥させた。その結果、TCD 含量が 44 モル% のポリマー 1.1 g が得られた。

#### 実施例 29

実施例 27 の重合において、チタンアミド化合物（A-3）に代えて前記式（f）で示されるチタンアミド化合物（A-4）を 2 マイクロモル用いたこと以外は実施例 27 と同様にしてエチレンとノルボルネンとの共重合を行った。その結果、ノルボルネン含量が 48 モル% のポリマー 1.6 g が得られた。

#### 実施例 30

〔メチルアルミノキサンのヘキサンスラリー（b-1）の調製〕

窒素雰囲気下、攪拌翼を備えた内容積 500 ml のガラス製反応器に、メチルアルミノキサンのトルエン溶液（アルミニウム原子に換算して 1.5 モル/リットル）100 ml を装入し、攪拌下、室温において、窒素置換したヘキサン 100 ml を 1 時間かけて滴下した。生成した固体状のメチルアルミノキサンを濾過後、ヘキサン

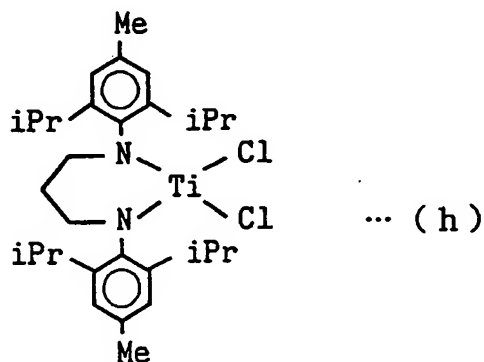


138

により洗浄し、減圧下に乾燥させ、一部を分析用に取りだした以外は、ヘキサンに懸濁させてメチルアルミノキサンのヘキサンスラリー(b-1) (アルミニウム原子に換算して1.0モル/リットル)を調製した。得られたメチルアルミノキサンの比表面積は180 m<sup>2</sup>/gであった。

### [重合]

充分に窒素置換した内容積200 mlのガラス製オートクレープにヘプタン75 ml、次いで1-オクテンを25 ml装入し、エチレンを10リットル/時間の量で流通させ、50℃で20分間保持させておいた。これに、上記で得られたメチルアルミノキサンのヘキサンスラリー(b-1)を1 ml、引き続き、下記式(h)で示されるチタンアミド化合物(A-6)のヘプタン溶液(1ミリモル/リットル)を2 ml加え重合を開始した。エチレンガスを10リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、50℃で2分間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、 $[\eta]$ が0.39 dl/g、エチレン含量が13モル%のポリマー3.4 gが得られた。



139

### 実施例 3 1

十分に窒素で置換した 20 ml のガラス製容器に、実施例 3 0 で得られたメチルアルミノキサンのヘキサンスラリー(b-1) 2.5 ml を装入し、これにビス[ビス(トリメチルシリル)アミド]ジルコニウムジクロリド( $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{ZrCl}_2$ ) 1 マイクロモルを加えて 5 分間攪拌し予備接触触媒(a-1)を調製した。

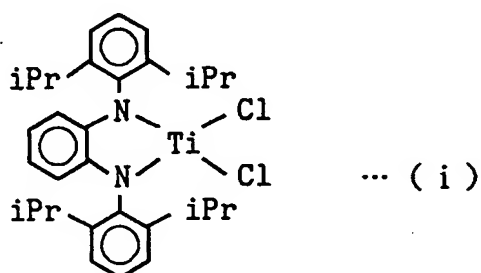
上記とは別に、十分に窒素置換した内容積 1 リットルのステンレス製オートクレーブにヘプタン 300 ml、次いで 1-ヘキセンを 100 ml 装入し、系内を 40 °C に昇温した。次いで、上記、予備接触触媒(a-1) 全量をエチレンで圧入することにより重合を開始した。連続的にエチレンを供給しながら全圧 5 kg/cm<sup>2</sup>-G、70 °C で 30 分間重合を行った後、少量のメタノールを圧入により添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130 °C で 12 時間減圧下に乾燥させた。その結果、 $[\eta]$  が 2.7 dl/g のエチレン/1-ヘキセン共重合体 4.8 g が得られた。

### 実施例 3 2

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製オートクレーブにヘプタン 250 ml を装入し、これにエチレンを 100 リットル/時間で流通させ、25 °C で 10 分間放置した。その後、実施例 3 0 で得られたメチルアルミノキサンのヘキサンスラリー(b-1) を 2.5 ml、引き続き、下記式(i)で示されるチタンアミド化合物(A-7)のヘプタン溶液(1 ミリモル/リットル) 5 ml を加え重合を開始した。エチレンガスを 100 リットル/時間の量で連続的に

140

供給し、常圧下、25℃で30分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、ポリマー3.8gが得られた。



### 実施例 3 3

十分に窒素置換した内容積200mlのガラス製オートクレーブにヘプタン75mlを装入し、次いで1-オクテンを25ml装入した。これを50℃に保持し、その後、実施例30で得られたメチルアルミノキサンのヘキサンスラリー(b-1)を1ml、引き続き、前記式(f)で示されるチタンアミド化合物(A-4)のヘプタン溶液(1ミリモル/リットル)を2ml加え重合を開始した。常圧窒素雰囲気下、50℃で2分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、 $[\eta]$ が0.36dl/gのポリマー2.8gが得られた。

### 実施例 3 4

十分に窒素置換した内容積200mlのガラス製オートクレーブ

141

にヘプタン 75 ml を装入し、次いで1-オクテンを 25 ml 装入した。これを 50℃に保持し、その後、実施例 30 で得られたメチルアルミノキサンのヘキサンスラリー(b-1) を 1 ml、引き続き、前記式 (e) で示されるチタン化合物(A-3) のヘプタン溶液 (1 ミリモル/リットル) を 2 ml 加え重合を開始した。常圧窒素雰囲気下、50℃で 2 分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で 12 時間減圧下に乾燥させた。その結果、 $[\eta]$  が 0.44 dl/g のポリマー 2.4 g が得られた。

### 実施例 35

[メチルアルミノキサンのデカンスラリー(b-2) の調製]

窒素雰囲気下、攪拌翼を備えた内容積 500 ml のガラス製反応器に、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 (アルミニウム原子に換算して 1.5 モル/リットル) 100 ml を装入し、攪拌下、室温において、窒素置換したデカン 100 ml を 1 時間かけて滴下した。生成した固体状のメチルアルミノキサンスラリーからトルエンを減圧下 (45℃、10 mmHg) に留去した。これにデカンを加えてメチルアルミノキサンのデカンスラリー(b-2) (アルミニウム原子に換算して 0.9 モル/リットル) を調製した。得られたメチルアルミノキサンの比表面積は 180 m<sup>2</sup>/g であった。

[重合]

実施例 34 の重合において、メチルアルミノキサンのヘキサンスラリー(b-1) に代えて、上記で得られたメチルアルミノキサンのデカンスラリー(b-2) を 1.1 ml 用いたこと以外は実施例 34 と同

142

様にして1-オクテンの重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が0.42 d l / g のポリマー2.3 g が得られた。

#### 実施例 3 6

実施例 3 4 の重合において、重合溶媒のヘプタンを用いず、モノマーの1-オクテンを100 ml 用いたこと以外は実施例 3 4 と同様にして1-オクテンの重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が0.49 d l / g のポリマー2.6 g が得られた。

143

## 請求の範囲

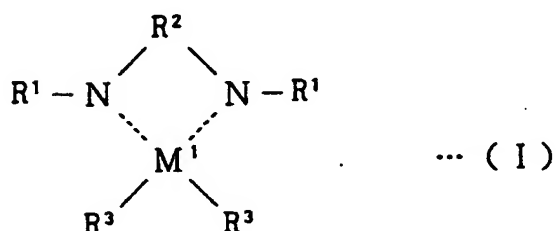
1.

(A) 下記一般式 (I) で表される金属アミド化合物と、

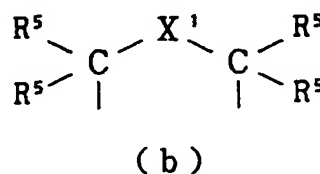
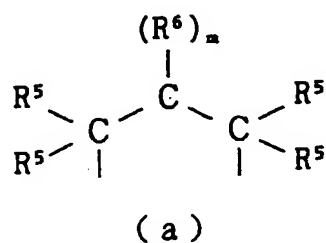
(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2) 前記金属アミド化合物 (A) と反応してイオン対を  
形成する化合物

および

(B-3) 有機金属化合物から選ばれる少なくとも 1 種の助触  
媒とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒；

〔式中、 $\text{M}^1$  は周期表第 4 族または第 8 ～ 10 族の遷移金属を示し、  
 $\text{R}^1$  は、炭素原子数が 1 ～ 15 の炭化水素基を示し、複数の  $\text{R}^1$  同  
 士は、互いに同一でも異なってもよく、 $\text{R}^2$  は下記一般式 (a)  
 または (b) から選ばれる 2 価の結合基を示し、



144

(但し、 $X^1$  は、ケイ素を含有する 2 価の基、ゲルマニウムを含有する 2 価の基、スズを含有する 2 価の基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R^{31})$ 、 $-S-C(R^{32})$ 、 $-($ ただし  $R^{31}$  および  $R^{32}$  は、水素原子、同一またはことなるアルキル基、または互いに連結して形成する炭素原子数 3～30 の環であり、 $p$  および  $q$  は 1 または 2 である。)、 $-N(R^5)-$ 、 $-C(R^{33})$ 、 $-N-C(R^{34})$ 、 $-($ ただし  $R^{33}$  および  $R^{34}$  は、水素原子、同一またはことなるアルキル基、または互いに連結して形成する炭素原子数 3～30 の環であり、 $r$  および  $s$  は 1 または 2 である。)、 $-P(R^5)-$ 、 $-P(O)(R^5)-$ 、 $-B(R^5)-$  または  $-Al(R^5)-$  を示し、 $R^5$  および  $R^6$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1～20 の炭化水素基、炭素原子数が 1～20 のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 $R^1$  が (置換) フェニル基である場合は、 $R^5$  または  $R^6$  で示される基のうち少なくとも一つは水素原子ではない。 $m$  は 1 または 2 であり、複数の  $R^5$  同士および複数の  $R^6$  同士は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、また  $R^5$  および  $R^6$  は、これらのうち 2 個以上の基が連結して環を形成することがあり、 $m$  が 1 のときは  $R^6$  が隣接する  $R^5$  と連結して単核または多核の芳香環を形成する)、 $R^3$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1～15 の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子を示し、複数の  $R^3$  同士は、互いに同一でも異なってもよい。]

2.

(A) 前記一般式 (I) で表される金属アミド化合物と、

145

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物および／または (B-2) 前記 (A) 金属アミド化合物と反応してイオン対を形成する化合物と、

必要に応じて

(B-4) 有機アルミニウム化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

3.

前記一般式 (I) において、 $R^1$  が芳香環を有する炭化水素基である請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載のオレフィン重合用触媒。

4.

請求の範囲第 1 項～第 3 項のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを単独重合するか、または 2 種以上のオレフィンを共重合することを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

5.

(A') 下記一般式 (II) で表される遷移金属アミド化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

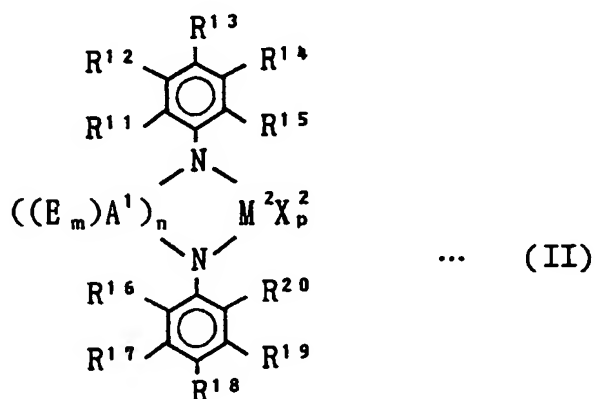
(B-2) 遷移金属アミド化合物 (A') と反応してイオン対を形成する化合物

および

(B-3) 有機金属化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒；



146



(式中、 $M^2$  は周期表第 3 ～ 6 族の遷移金属原子を示し、

$R^{11} \sim R^{20}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、 $-COOR^{21}$ 、 $-N(R^{22})C(O)R^{23}$ 、 $-OC(O)R^{24}$ 、 $-CN$ 、 $-NR^{25}_2$ 、または  $-N(R^{26})S(O_2)R^{27}$  (ただし、 $R^{21} \sim R^{27}$  は炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示す。) を示し、 $R^{11} \sim R^{15}$  のうち少なくとも 1 つは水素原子以外の基であり、かつ  $R^{16} \sim R^{20}$  のうち少なくとも 1 つは水素原子以外の基であり、また  $R^{11} \sim R^{15}$  で示される基のうちの 2 個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^{16} \sim R^{20}$  で示される基のうちの 2 個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、

$m$  は、1 または 2 であり、

$n$  は、1 または 2 であり、

$A^1$  は、周期表第 14 族の原子を示し、 $n$  が 2 の場合には、 $A^1$  で示される 2 個の基は互いに同一でも異なってもよく、

$E$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素、水素、酸素、

147

ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の原子またはこれらの原子を含有する置換基を示し、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、

pは、0～4の整数を示し、

$X^2$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、pが2以上の場合には、 $X^2$  で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。）

6.

請求の範囲第5項に記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

7.

(A'') 下記一般式(III)で表される遷移金属アミド化合物と、

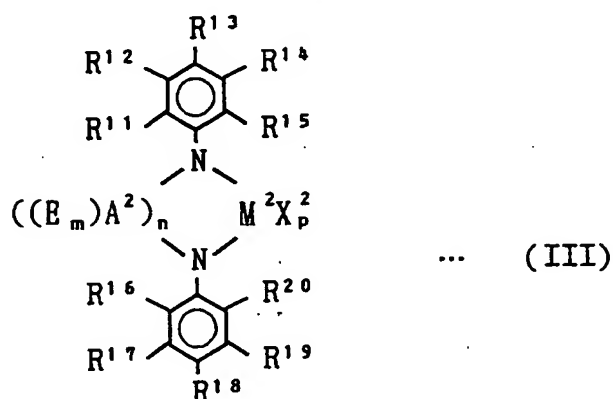
(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2) 遷移金属アミド化合物(A'')と反応してイオン対を  
形成する化合物

および

(B-3) 有機金属化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物  
とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒；

148



(式中、 $M^2$  は周期表第 3 ～ 6 族の遷移金属原子を示し、

$R^{11} \sim R^{20}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、 $-COOR^{21}$ 、 $-N(R^{22})C(O)R^{23}$ 、 $-OC(O)R^{24}$ 、 $-CN$ 、 $-NR^{25}_2$  または  $-N(R^{26})S(O_2)R^{27}$  (ただし、 $R^{21} \sim R^{27}$  は炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示す。) を示し、 $R^{11} \sim R^{15}$  のうち少なくとも 1 つは水素原子以外の基であり、かつ  $R^{16} \sim R^{20}$  のうち少なくとも 1 つは水素原子以外の基であり、また  $R^{11} \sim R^{15}$  で示される基のうちの 2 個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^{16} \sim R^{20}$  で示される基のうちの 2 個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、

$m$  は、0 ～ 2 の整数を示し、

$n$  は、3 ～ 5 の整数を示し、

$A^2$  は、互いに同一でも異なってもよく、周期表第 13 ～ 16 族の原子を示し、

149

Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の原子またはこれらの原子を含有する置換基を示し、Eが複数の場合には、複数のEは、互いに同一でも異なってもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、

pは、0～4の整数を示し、

$X^2$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、pが2以上の場合には、 $X^2$ で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。）

8.

請求の範囲第7項に記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、芳香族ビニル化合物と $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることを特徴とする芳香族ビニル化合物・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法。

9.

請求の範囲第7項に記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィンとエチレンとを共重合させることを特徴とするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法。

10.

請求の範囲第7項に記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数が3以上の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも2種の $\alpha$ -オレフィンを共重合させることを特徴とする $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の製造方法。

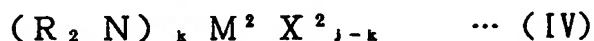
11.

150

請求の範囲第7項に記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、直鎖状または分岐鎖状のオレフィンと環状オレフィンとを共重合させることを特徴とする環状オレフィン系共重合体の製造方法。

12.

(A<sup>'''</sup>) 下記一般式(IV)で表される遷移金属アミド化合物と、



(式中、M<sup>2</sup> は、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、jは遷移金属原子Mの価数であり、kは1～jの整数であり、Rは、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基または窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、Rで示される複数の基は互いに連結して環を形成していてもよく、kが2以上の場合には異なる窒素原子に結合する2個のRが互いに結合して2個の窒素原子を結合する結合基を形成していてもよく、X<sup>2</sup> は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、j-kが2以上の場合には、互いに同一でも異なってもよい。)

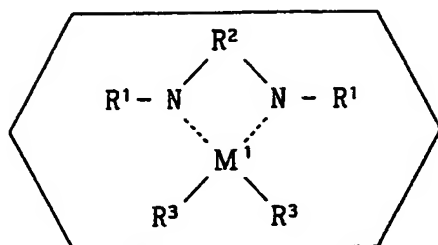
(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物

とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させるに際して、

上記有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)を脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素のスラリーとして重合系に添加することを特徴とするオレフィンの重合方法。

図 1

## (A) 遷移金属成分



M: 第4族または第8～10族の遷移金属  
 $R^1$ : 炭素数1～15の炭化水素基  
 $R^2$ :  $-C(R^5)_2-C(R^6)_2-C(R^5)_2-$   
 $-C(R^5)_2-Si(R^6)_2-C(R^5)_2-$ 等  
 $R^3, R^4$ : 炭素数1～15の炭化水素基、水素、ハロゲン

## (B) 有機金属成分

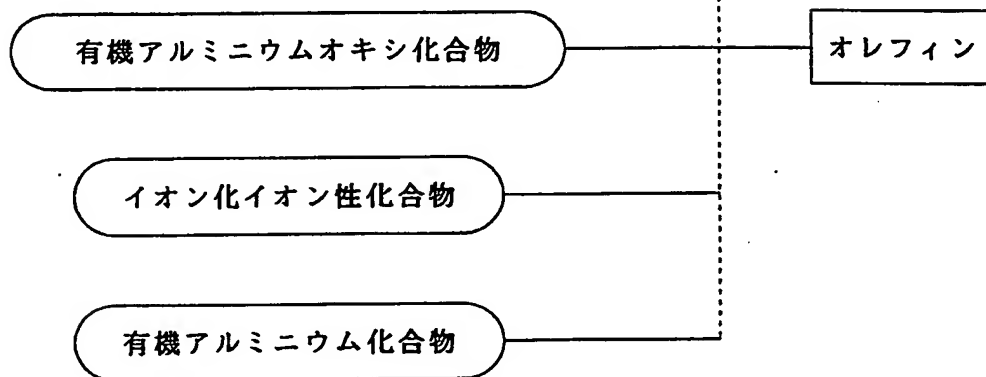
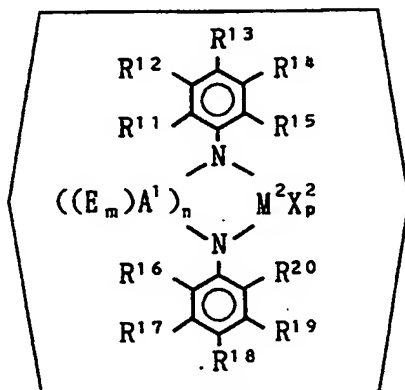


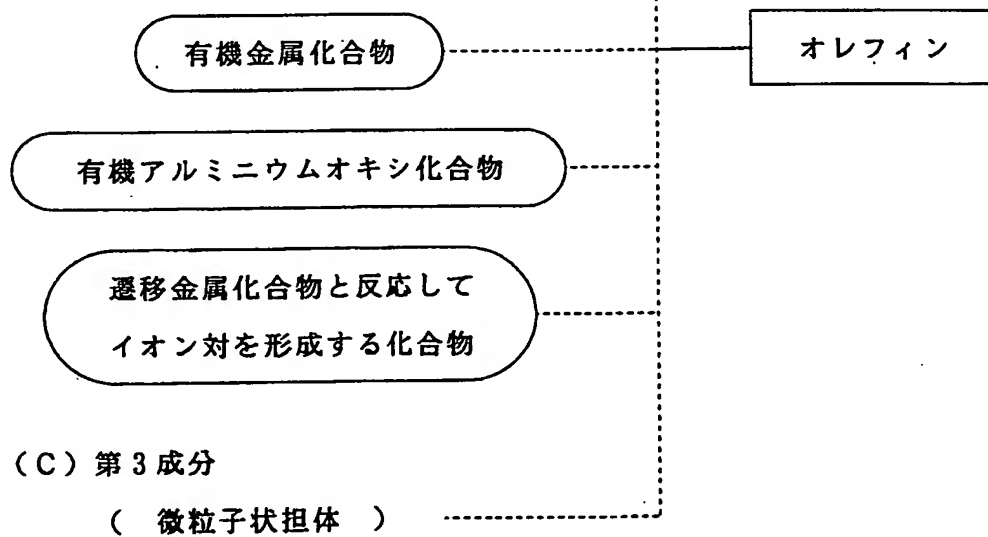
図 2

## (A) 遷移金属成分



$M^2$ : 3 ~ 6 族の遷移金属原子  
 $R^{11} \sim R^{20}$ : ハロゲン、炭化水素基等  
 $((E_m)A^1)_n$ : 炭化水素基等  
 $n$ : 1 または 2  
 $X^2$ : ハロゲン等

## (B) 有機金属成分

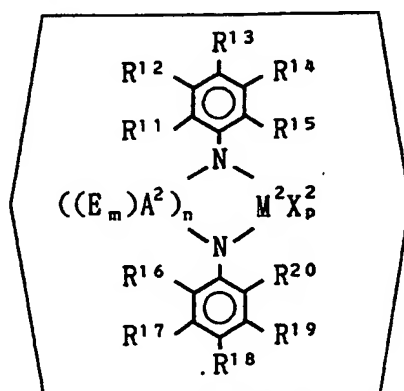


## (C) 第3成分

( 微粒子状担体 )

図 3

## (A) 遷移金属成分



$M^2$ : 3 ~ 6 族の遷移金属原子  
 $R^{11} \sim R^{20}$ : ハロゲン、炭化水素基等  
 $((E_m)A^2)_n$ : 炭化水素基等  
 $n$ : 3 ~ 5  
 $X^2$ : ハロゲン等

## (B) 有機金属成分

有機金属化合物

有機アルミニウムオキシ化合物

 遷移金属化合物と反応して  
 イオン対を形成する化合物

 芳香族ビニル化合物  
 $\alpha$ -オレフィン  
 環状オレフィン

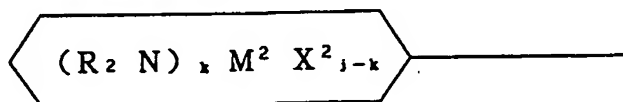
## (C) 第 3 成分

( 微粒子状担体 )



図 4

## (A) 遷移金属成分



M<sup>2</sup>: 3 ~ 6 族の遷移金属原子  
R: 炭化水素基等  
X<sup>2</sup>: ハロゲン等  
j: M の原子価  
k: 1 ~ j

## (B) 有機金属成分

有機アルミニウムオキシ化合物

\*1

( 有機金属化合物 )

オレフィン

\*1: 脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素のスラリーとして重合系に添加

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00515

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>Int.Cl <sup>6</sup> C08F4/642, 4/70, 10/00, 12/00, 32/00   |  |   |
|--|--|---|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |  |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>Int.Cl <sup>6</sup> C08F4/60-4/70  |  |   |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  |  |   |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>CAS ONLINE   |  |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |  |   |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.   |
| A  | JP, 08-245713, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),<br>September 24, 1996 (24. 09. 96),<br>Claims ; Par. Nos. [0014] to [0036] (Family: none)  | 1-12  |
| A  | JP, 06-510801, A (Exxon Chemical Patents Inc.),<br>December 1, 1994 (01. 12. 94),<br>Claims ; page 6, upper left column, line 4 to<br>page 7, lower left column, line 2 ; page 8, lower left<br>column, line 6 to page 10, upper left column<br>& WO, 9212162, A1 & AU, 9191363, A<br>& EP, 569388, A1 & US, 5318935, A<br>& DE, 69117982, E & ES, 2085000, T3 | 1-12  |
| A  | JP, 07-118317, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),<br>May 9, 1995 (09. 05. 95),<br>Claims ; Par. Nos. [0008] to [0017], [0025] to [0030]<br>(Family: none)  | 12  |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.  |  |   |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not<br>considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is<br>cited to establish the publication date of another citation or other<br>special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other<br>means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than<br>the priority date claimed |  | "T" later document published after the international filing date or priority<br>date and not in conflict with the application but cited to understand<br>the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be<br>considered novel or cannot be considered to involve an inventive step<br>when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be<br>considered to involve an inventive step when the document is<br>combined with one or more other such documents, such combination<br>being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |
| Date of the actual completion of the international search<br>April 23, 1998 (23. 04. 98)   |  | Date of mailing of the international search report<br>May 12, 1998 (12. 05. 98)   |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office   |  | Authorized officer  |
| Facsimile No.  |  | Telephone No.   |

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/00515

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> C08F4/642, 4/70, 10/00, 12/00, 32/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> C08F4/60-4/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | J P, 08-245713, A (住友化学工業株式会社), 24. 9月. 1996 (24. 09. 96),<br>特許請求の範囲、第 [0014] - [0036] 段落<br>(ファミリーなし)   | 1-12             |
| A               | J P, 06-510801, A (エクソン・ケミカル・パテント・<br>インク), 01. 12月. 1994 (01. 12. 94),<br>特許請求の範囲、第6頁左上欄第4行-第7頁左下欄第2行、第8<br>頁左下欄第6行-第10頁左上欄<br>&WO, 9212162, A1&AU, 9191363, A&E<br>P, 569388, A1&US, 5318935, A&DE, 69<br>117982, E&ES, 2085000, T3 | 1-12             |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 04. 98

国際調査報告の発送日

12.05.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

杉原 進

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9552

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                  |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | JP, 07-118317, A (住友化学工業株式会社), 9. 5<br>月. 1995 (09. 05. 95),<br>特許請求の範囲、第 [0008] - [0017] 段落、第 [002<br>5] - [0030] 段落<br>(ファミリーなし) | 12               |